Plasmaaktivierte Gasphasenabscheidung dünner Palladium-, Platin- und Goldfilme aus metallorganischen Verbindungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ernst Josef Feurer
aus Deisenhofen/München

1987

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543904_0056

Plasmaaktivierte Gasphasenabscheidung dünner Palladium-, Platin- und Goldfilme aus metallorganischen Verbindungen

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Ernst Josef Feurer
aus Deisenhofen/München

1987

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Mai 1987

Dekan:	Prof. Dr. Dieter Mecke
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. Harald Suhr
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. Wolfgang Rundel

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H.Suhr in der Zeit von September 1983 bis April 1987 am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen durchgeführt. Sie wurde finanziell unterstützt vom

Bundesministerium für Forschung und Technologie.

Meinem verehrten Lehrer Prof.Dr. Harald Suhr
möchte ich für die wertvollen Anregungen und seine tatkräftige Unterstützung sehr herzlich danken.

Inhalt

Seite

A **Allgemeiner Teil**

1. Einleitung 1

2. Physikalische Beschreibung des Glimmentladungsplasmas
2.1 Definition 2
2.2 Gasentladungsformen 2
2.3 Thermische und nichtthermische Plasmen 4
2.4 Gleichspannungs-und Hochfrequenz-Glimmentladung 4

3. Überblick über verschiedene Beschichtungstechniken
3.1 Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) 6
3.1.1 Plasma unterstützte PVD-Techniken 6
3.2 Chemische Gasphasen Beschichtung (CVD) 12
3.2.1 Plasma aktivierte CVD-Techniken (PECVD) 14
3

4 Aufgabenstellung 17

B **Hauptteil**

1. Palladiumfilme 18
1.1 Metallorganische Ausgangsverbindung 18
1.2 Plasmareaktor 20
1.3 Vorversuche zur Ermittlung geeigneter Abscheidungsparameter 21
1.4 Einfluß der Substrattemperatur auf die Abscheidungsrate und Filmzusammensetzung 24
1.5 Herstellung palladiumhaltiger Polymerfilme 30
1.5.1 Plasmapolymerisation 31
1.5.2 Propen-Plasmapolymerisation 31
1.5.3 Acrylnitril-Plasmapolymerisation 36

1.5.4 Umsetzung von ACP mit Propen bzw. Acrylnitril im Argon-Plasma 39
1.6 Elektrische Leitfähigkeit der Filme 44
1.7 Nachbehandlung der Filme
1.7.1 Im Sauerstoff-Plasma 48
1.7.2 Im Wasserstoff-Plasma 51
1.8. Palladiumoxid-Filme 52
1.8.1 Abscheidung im Sauerstoff-Plasma 52
1.8.2 ESCA Untersuchung 53
1.9 Praktische Anwendungen 57
1.9.1 Plasma-Bekeimung 58
1.9.2 Verbesserung der Haftfestigkeit von Kupfer auf Polyimid 58
1.9.3 Haftfestigkeit von Kupfer auf Al_2O_3-Keramik 60

2. Goldfilme 62
2.1 Metallorg. Ausgangsverbindung (DMAG) 62
2.2 Vorversuche 63
2.3 Metallfilme
2.3.1 Einfluß der RF-Leistung auf die Filmzusammensetzung 64
2.3.2 Einfluß der Substrattemperatur 67
2.3.3 Einfluß des DMAG-Partialdrucks 68
2.3.4 Struktur der Filme 68
2.4 Goldoxid-Filme 71
2.4.1 Abscheidung im Sauerstoff-Plasma 71
2.4.2 Struktur der Goldoxid-Filme 73
2.5 Gold/Polymer-Filme 75
2.6 Leitfähigkeit der Filme 77

3. Platinfilme 79
3.1 Metallorganische Ausgangsverbindung 79
3.2 Einfluß der Abscheidungsparameter 81
3.2.1 Temperatur und Leistung 82
3.2.2 Partialfluß des CTMP 83
3.2.3 Reaktivgas Sauerstoff 86
3.3 Herstellung "legierter" Platinfilme 87

4. Zusammenfassung 89

C **Experimenteller Teil**

1 Darstellung und Charakterisierung der metallorganischen Ausgangsverbindungen

1.1 Allyl-Cyclopentadienyl-Palladium (ACP) 92

1.2 Dimethyl(pentan-2,4-dionato)gold (DMAG) 96

1.3 Cyclopentadienyl-Trimethyl-Platin (CTMP).....100

2 Versuchsanlagen

2.1 Reinbergreaktor 104

2.2 CF-Reaktor 106

2.3 Plasmalab 80 109

3 Filmanalytik

3.1 Wägung 111

3.2 Schichtdickenmessung 111

3.3 Elementaranalyse

3.3.1 Atom-Absorptionsspektroskopie 112

3.3.2 Kohlenstoff-Bestimmung 112

3.4 Leitfähigkeits-Bestimmung 112

3.5 Bestimmung der Haftfestigkeit 113

3.6 Ir-, ^{1}H-NMR-,UV-, Massenspektroskopie und Zählrohraufnahme 113

3.7 Rasterelektronenmikroskopie 113

3.8 Elektronenbeugung 114

3.9 ESCA 114

3.10 Datenauswertung 114

D **Literaturverzeichnis** 116

Plasmaaktivierte Gasphasenabscheidung dünner Palladium-, Platin- und Goldfilme aus metallorganischen Verbindungen

A Theoretischer Teil

1. Einleitung

Seit mehr als einem Jahrhundert ist bekannt, daß chemische Reaktionen durch elektrische Entladungen aktiviert werden können. Aufgrund des komplexen Reaktionsgeschehens in ionisierten Gasen - Plasmen - hatte der Prozeß, mit Ausnahme der Ozonsynthese und der Acetylensynthese nach Hüls, aber nie große wirtschaftliche Bedeutung. Die einzelnen Parameter waren mit den früher zu Verfügung stehenden technischen Mitteln kaum kontrollierbar. Das gewünschte Produkt entstand nur in ungenügender Ausbeute und somit konnte das plasmachemische Verfahren mit anderen präparativen Synthesemethoden nicht konkurrieren. Fortschritte auf dem Gebiet der organischen Plasmachemie [1)] lassen aber hoffen, daß sie bald eine ähnliche Bedeutung erlangen wie entsprechende photochemische Prozeße.

In der Vergangenheit beschäftigte man sich in der Plasmachemie vorwiegend mit homogenen Gasphasenreaktionen. Heute jedoch sind heterogene Systeme (Festkörper-Gase) weitaus wichtiger, wie einige industriell bedeutende plasmachemische Methoden zur Oberflächenbehandlung auch beweisen. Vor allem auf dem Gebiet der Mikroelektronik sind moderne Plasmaverfahren unentbehrlich geworden. So wäre z.B. die extreme Miniaturisierung integrierter Schaltkreise ohne anisotrope Plasmaätztechniken nicht möglich gewesen.

2. Physikalische Beschreibung des Glimmentladungsplasmas

2.1 Definition,

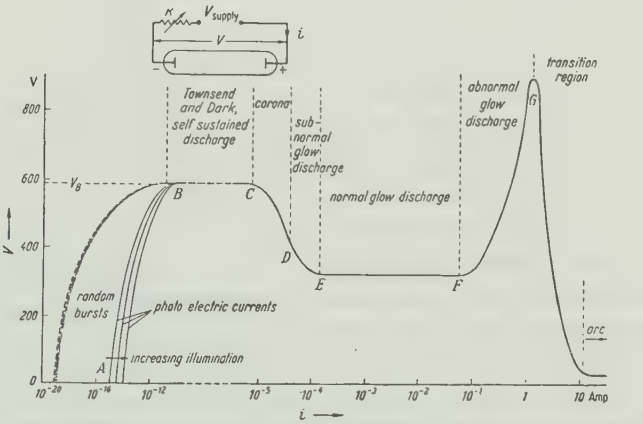
Unter einem Plasma versteht man ein Gas, das aus Atomen und Molekülen, aus Ionen und freien Elektronen besteht und insgesamt elektrisch neutral ist. Ein solches Plasma kann man aus einem gewöhnlichen Gas erzeugen, indem man ihm Energie zuführt, z.B. in Form von Wärme oder Strahlung oder durch eine elektrische Entladung. Ein Teil der zugeführten Energie wird in Form von Relaxations-, Rekombinations- oder Elektronenbremsstrahlung wieder abgegeben. Dies führt dazu, daß ein Plasma elektromagnetische Wellen im sichtbaren, infraroten und ultravioletten und eventuell im Röntgengebiet emittiert.
Ein Plasma ist also ein ionisiertes Gas, dessen Eigenschaften wesentlich von den durch die Ionisation entstandenen geladenen Teilchen mitbestimmt werden. Insbesondere kann ein solches ionisiertes Gas, im Gegensatz zum Neutralgas, in starke Wechselwirkung mit elektrischen und magnetischen Feldern treten. Das Plasma besitzt somit gegenüber dem Neutralgas qualitativ neue Eigenschaften.

2.2 Gasentladungsformen

Anhand der Strom-Spannungscharakteristik (Abb. 1) lassen sich die verschiedenen elektrischen Gasentladungsformen am besten erklären.
Gase stellen gute Isolatoren dar. Wenn sie aber teilweise ionisiert sind, wie dies beim Plasma der Fall ist, können sie den elektrischen Strom leiten.
Bei kleinen angelegten Spannungen fließt ein sehr schwacher unstetiger Strom, wenn durch kosmische, radioaktive oder UV-Strahlung primäre Ladungsträger im Gas erzeugt werden. Durch

diese Fremdionisaion wird eine unselbständige Gasentladung hervorgerufen.

Unter dem Einfluß eines starken elektrischen Feldes ist eine Elektronenerzeugung durch äußere Einflüsse nicht mehr erforderlich, denn durch Elektronenvervielfachung kommt es zur Selbstionisation. Die Voraussetzung dafür ist eine hohe angelegte Spannung bzw. ein verringerter Druck, damit die Elektronen während der freien Flugphase genügend Energie aufnehmen können. Diese energiereichen Elektronen können durch Stöße mit Gasteilchen eine Ionisation hervorrufen und damit neue Elektronen freisetzen. Die Elektronenzahl wächst dadurch lawinenartig an bis sich ein stationäres Gleichgewicht einstellt.
Mit steigender Stromdichte treten folgende selbständigen Entladungsformen auf: Die Townsendentladung, die auch stille- oder Dunkelentladung genannt wird; die schwach leuchtende Corona- oder Spitzenentladung, welche dann auftritt, wenn vor einer metallischen Elektrode mit spezieller Geometrie (z.B. Spitzenform) ein stark inhomogenes elektrisches Feld herrscht;



The dependence of potential upon current for various kinds of discharges. The numerical values apply approximately to discharges in Neon at $p = 1$ mm in a tube 50 cms. long, with flat-copper electrodes of area 10 cm.^{2} In some gases the curve shows a slight maximum in the region *BCD*.

Abb. 1 Strom-Spannungscharakteristik verschiedener Gasentladungsformen [2].

und schließlich die Glimmentladung mit ihren charakteristischen Leuchterscheinungen. Dieses Plasma erreicht einen Ionisierungsgrad von etwa 10^{-4}.
Bei weiterem Anwachsen der Stromdichte schlägt die anormale Glimmentladung in eine Bogenentladung um. Es kommt zur thermischen Elektronenemission aus der Kathode (glühelektrischer Effekt).

2.3 Thermische und nichtthermische Plasmen

Ein Plasma besteht, wie bereits erwähnt, aus Neutralteilchen, Ionen und Elektronen. In einer Niederdruckglimmentladung, welche durch ein elektrisches Feld aufrechterhalten wird, werden die geladenen Teilchen unterschiedlich schnell beschleunigt. Aufgrund ihrer geringen Masse besitzen die Elektronen eine weitaus höhere Geschwindigkeit als die Ionen oder gar die Neutralteilchen. Dies bedeutet, daß sich die Elektronentemperatur stark von der Neutralgastemperatur unterscheidet. Bei niedrigen Drucken kann die Elektronentemperatur 10^4 - 10^5 K betragen, während die Temperatur des Gases nicht wesentlich über Raumtemperatur steigt. Solch ein nichtthermisches Niederdruck- (Ungleichgewichts-) Plasma, wie es auch in der vorliegenden Arbeit benutzt wurde, ist bis zu einem Druck von 6000 Pa möglich. Bei höheren Drucken ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen zu klein. Die überschüssige Energie wird durch Stoßprozesse an die Neutralteilchen verteilt. Es stellt sich ein thermisches Gleichgewicht ein. Das gesamte Medium wird auf Temperaturen bis zu $T = 10^4$ K erhitzt. Nun liegt ein thermisches Gleichgewichtsplasma vor, wie es z.B. beim Plasma-Schweißen verwendet wird .

2.4 Gleichspannungs- und Hochfrequenz-Glimmentladung

Die Gleichstrom-Glimmentladung kann in verschiedene Gebiete unterteilt werden [3]. (siehe Abb. 2)

Das wichtigste Entladungsgebiet ist der Kathodenfallraum. Durch den starken Potentialabfall in Kathodennähe werden die positiven Ionen beschleunigt und prallen mit hoher Energie auf die Kathode. In entgegengesetzter Richtung werden Elektronen hoher Energie ins negative Glimmlicht hineinbeschleunigt. Bei einer Verringerung des Elektrodenabstandes behalten die Elektrodengebiete ihre Ausdehnung bei, nur die positive Säule wird kürzer. In den Parallelplattenreaktoren, wie sie in der vorliegenden Untersuchung verwendet wurden, kommt es nur zur Ausbildung der Elektrodendunkelräume und des negativen Glimmlichtes. Die positive Säule verschwindet ganz.

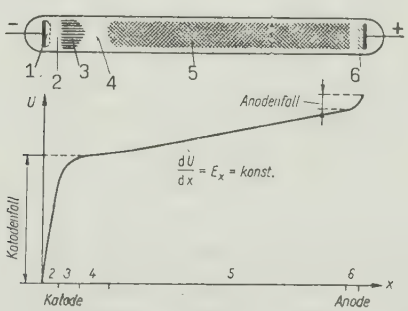


Abb. 2 Teile der Glimmentladung.
1 1. Katodenschicht, *2* Hittorfscher oder Crookescher Dunkelraum, *3* negatives Glimmlicht, *4* Faradayscher Dunkelraum, *5* positive Säule, *6* Anodenglimmlicht

Ein Nachteil der DC-Entladung zeigt sich bei der Plasmaabscheidung von nichtleitenden Filmen. Während der Beschichtung werden auch die Elektroden mit einer Isolatorschicht überzogen und die Entladung verlischt. Um das zu verhindern muß mit einer Hochfrequenzglimmentladung gearbeitet werden. Hier kann auf Innenelektroden verzichtet werden. Sie werden dennoch häufig verwendet, um ein Zusatzpotential (bias) anzulegen. Hochfrequenzplasmen werden üblicherweise bei einer Frequenz von 13,56 MHz betrieben. Bei dieser hohen Frequenz kommt es zu einer quasi-

kontinuierlichen Entladung. Die Plasmasäule einer Hf- und die positive Säule einer DC-Glimmentladung sind dann equivalent [4]. Der Ladungstransport beruht in beiden Fällen nur auf ambipolarer Diffusion. Die Elektronen besitzen aber aufgrund ihrer geringeren Masse eine höhere Beweglichkeit und somit laden sich alle mit dem Plasma in Verbindung stehenden, isolierten Oberflächen, auch die leistungsführende Elektrode, negativ auf. Es stellt sich eine Potentialdifferenz (self-bias) zur relativ positiven Plasmasäule ein. Ein Substrat erfährt in solch einem HF-Plasma, je nachdem ob es auf der isolierten oder geerdeten Elektrode angebracht ist, ein mehr oder weniger starkes Ionenbombardement.

3 Überblick über verschiedene Beschichtungstechniken

3.1 Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD...physical vapor deposition) [5]

a) Hochvakuumbedampfung (Evaporation)

Die gezielte Abscheidung dünner Metallfilme durch thermisches Verdampfen wurde 1887 von Nahrwood [6] entdeckt.
Beim Aufdampfverfahren wird das Ausgangsmaterial in einer Quelle zum Verdampfen gebracht. Die Energiezufuhr kann durch Bestrahlung, durch Gleichstrom, durch eine Elektronenkanone, durch einen Laserstrahl oder durch eine elektrische Entladung erfolgen. Der Prozess wird im Vakuum bei etwa 10^{-3} Pa durchgeführt. (Siehe Abb.3a). Mit diesem Verfahren können sehr hohe Abscheidungsraten erzielt werden. Sie liegen zwischen 1 und 500 nm/s, in speziellen Fällen sogar bei 1 µm/s. Leider haften aufgedampfte Filme realtiv schlecht auf dem Substrat.

3.1.1 Plasmaunterstützte PVD-Techniken [7,8,9]

Es ist bekannt, daß die Haftfestigkeit und andere Filmeigen-

schaften verbessert werden , wenn die abzuscheidenden Teilchen energiereicher sind. Die dazu nötige Energie könnte durch Aufheizen des Substrates übertragen werden. Eine weitaus geeignetere Methode besteht aber darin, die Teilchen zu ionisieren und durch die Beschleunigung im elektrischen Feld, ihre kinetische Energie zu erhöhen. Dieses Prinzip liegt allen folgenden plasmaunterstützten Techniken zugrunde.
Angeregt durch die Dünnschichttechnik setzte in den 60er Jahren eine stürmische Entwicklung und Verbreitung dieser Technologien ein.

b) Ionen-Platieren (IP...ion plating)
1963 wurde diese PVD-Technik von Mattox [10] eingeführt. Ionenplatieren entspricht im Wesentlichen dem Aufdampfprozeß, mit dem Unterschied, daß das Substrat auf einem hohen negativen Potential liegt und somit als Kathode für eine Glimmentladung fungieren kann (Abb.3b). Als Entladungsgas wird meist Argon verwendet. Es kann aber auch ein Reaktivgas wie z.Bsp. O_2 oder N_2 eingesetzt werden. Man spricht dann vom RIP-Prozeß (reaktive ion plating). Durch Ionen-Platieren können sehr gut haftende Schichten produziert werden. Die Abscheidungsraten sind etwas niedriger als beim Hochvakuumverdampfen. Anwendungsbeispiele sind das Aufbringen von Hartmetall oder TiN als Hartstoffschichten auf Werkzeugen.

c) Plasmaaktivierte reaktive Bedampfung (ARE..activated reaktive evaporation)
Diese Methode ist eng verwandt mit dem RIP. Das verdampfte Material muß auf seinem Weg zum Substrat ebenso ein Reaktivgasplasma passieren, wodurch ein gewisser Teil der Atome ionisiert wird. Im Gegensatz zum reaktiven ion plating liegt das Substrat nicht auf der Kathode. (Abb.3c)
Grundsätzlich wird zwar zwischen physikalischen und chemischen Methoden unterschieden, aber bei den plasmaunterstützten Prozessen ist keine klare Trennung möglich. Besonders wenn, wie oben, mit einem Reaktivgas gearbeitet wird. Vernünftiger wäre

es, in solch einem Fall von einem physikalisch-chemischen Prozess zu sprechen.

d) Kathodenzerstäubung (sputtering) [11]

Schon 1852 berichtete Grove von einer Metallabscheidung während einer Glimmentladung. Er führte sie auf Sputtereffekte zurück. Beim Sputter-Prozess, wie er schematisch in Abb. 3d dargestellt ist, bombardieren positive Inertgasionen (im Normalfall Argon) die Kathode, die auch Target genannt wird. Erzeugt werden die geladenen Teilchen in einer Glimmentladung (Druck 0,1-10 Pa). Durch dieses Ionenbombardement werden Atome aus dem Target herausgeschlagen und auf dem Substrat abgeschieden. Für Metallabscheidungen verwendet man Gleichspannungs-Glimmentladungen (DC = 1000-4000 V), für nichtleitende Targets Hochfrequenz-Glimmentladungen (r.f.= 13,56 MHz).

Wird ein Zusatzpotential auf das Substrat gelegt, spricht man von bias sputtering. Mittlerweile wurden Sputteranlagen mit magnetfeldunterstützter Plasmabegrenzung, sogenannte Magnetrons, entwickelt. Mit ihnen können Abscheidungsraten bis zu 120 nm/min erreicht werden. Weiterhin wurde mit ihnen die technischen Voraussetzungen für eine gleichmäßige Beschichtung großer Substrate geschaffen. Beispielsweise können damit Fensterglasflächen bis zu einer Größe von 3 x 3 m mit transparenten, wärmereflektierenden Metallschichten versehen werden.

Schließlich gibt es noch das reaktive Sputtern. Hierbei wird das Inertgas teilweise oder vollständig durch ein Reaktivgas ersetzt, welches dann sowohl mit der Substratoberfläche als auch mit dem Target reagiert. Beispiele hierfür sind das Sputtern von Aluminium oder Titan in einem Sauerstoffplasma, was zur Abscheidung von Al_2O_3 bzw TiO_2 führt.

e) Ionenstrahl Beschichtung (IBD..Ion Beam Deposition)

Diese Technik wird aus Gründen der Vollständigkeit mit aufgeführt. Eine Ionenquelle [12] erzeugt positiv geladene Ionen,

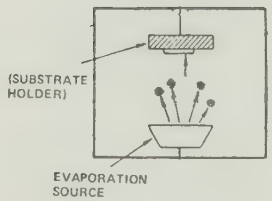
welche zum Substrat hin beschleunigt werden und dort zur Filmbildung führen. (Abb.3e)
Aisenberg und Chabot [13] benutzten 1973 einen Strahl aus Kohlenstoffionen und konnten damit diamantähnliche Filme abscheiden.
Eine gebräuchliche Methode ist auch die Ionenstrahlaktivierte Beschichtung (IBP...ion beam plating). Eine Ionenquelle erzeugt ebenfalls positive Ionen, gleichzeitig trifft aber ein Teilchenstrom aus einem Verdampfer bzw. von einem zerstäubten Target auf das Substrat. Aufgrund der geringen Dichte im Transportraum tritt keine Teilchenwechselwirkung auf, ebenso ist die Rückwirkung auf die Ionenquelle und den Verdampfer von untergeordneter Bedeutung. Wegen der Variabilität und Unabhängikeit der Parameter eignet sich dieses Verfahren besonders für Untersuchungen über den Einfluß des Ionenbombardements auf die Filmbildung.

Cluster Ionen-Beschichtung (ICBD...ionised cluster beam deposition) [14]
Bei dieser Methode wird das thermisch verdampfte Material adiabatisch in ein Hochvakuum expandiert. Dabei entstehen Cluster, die etwa 500 bis 2000 Atome enthalten. Sie werden durch eine ringförmige Elektronenquelle teilweise ionisiert und können somit durch ein elektrisches Feld zum Substrat hin beschleunigt werden. Man arbeitet bei einem Druck $\leq 10^{-2}$ Pa, um eine Glimmentladung zu unterdrücken, da das Plasma die Cluster zerstören würde.
Ein wesentlicher Nachteil aller Ionenstrahl-Beschichtungstechniken sind die geringen Abscheidungsraten, bedingt durch den niedrigen Arbeitsdruck.

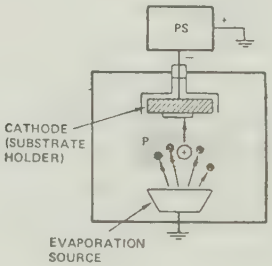
f) Plasmaspritzen (PS..plasma spraying) [15]
Mit einem Plasmatron (Plasmabrenner) wird ein thermisches Inertgasplasma erzeugt. In diesen Lichtbogen wird ein Beschichtungspulver, meist Metalle oder Keramiken, mit einer Korngröße von 0,01 - 0,1 mm eingeblasen. Das Pulver schmilzt bei den im

Plasmastrahl herrschenden Temperaturen (5000-10000 °C) und wird auf das Substrat gespritzt.
Diese Methode, die vorwiegend zum Aufbringen von Hartstoffen angewandt wird, unterscheidet sich grundsätzlich von den bisher genannten. Es wird hier ein thermisches Plasma benutzt, in dem Elektronen- und Gastemperatur annähernd gleich sind. Zweitens werden Tröpfchen transportiert und nicht Atome oder Ionen wie bei den anderen Techniken. In Abb.3f ist eine Anlage zum Vakuum Plasmaspritzen (LPPS...low pressure plasma spraying) dargestellt. Mit der PS-Technik kann aber auch bei Normaldruck gearbeitet werden.

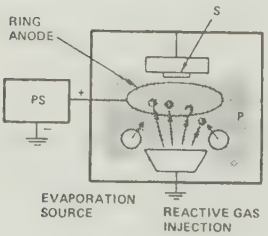
Abb. 3 Schematische Darstellung der für die verschiedenen Abscheidungstechniken benutzten Apparaturen.



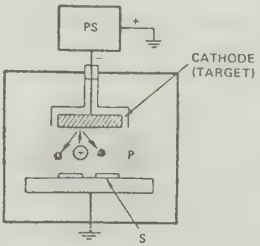
a) Hochvakuumverdampfen



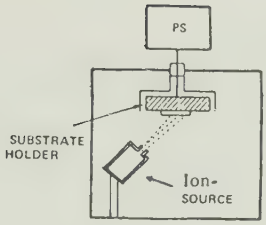
b) Ion plating



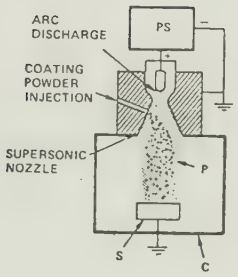
c) Plasmaaktivierte reaktive Bedampfung (ARE)



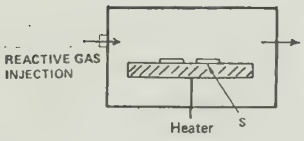
d) Kathodenzerstäubung (sputtering)



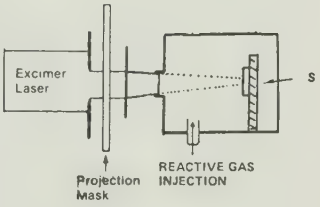
e) Ionenstrahlbeschichtung (IBD)



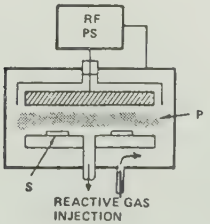
f) Plasmaspritzen (PS)



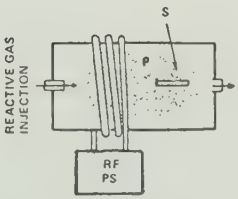
g) CVD (thermisch)



h) Laser-PCVD



i) PECVD (Parallelplatten-reaktor)



j) PECVD (Rohrreaktor)

3.2 Chemische Gasphasen- Beschichtung (CVD...chemical vapor deposition)

Bei dieser Methode ist der Abscheidungsprozess stets mit einer chemischen Reaktion verbunden. Für die Filmbildung wird eine heterogene Abscheidungsreaktion angestrebt, d.h. die Umsetzung sollte auf der Substratoberfläche stattfinden. Homogene Gasphasenreaktionen führen meist zu pulvrigen oder flockenförmigen Abscheidungen.
Die erforderliche Reaktionsenergie wird bei den thermischen Verfahren in der Regel durch Aufheizen des Substrates übertragen. (Abb.3g)

Einige typische Reaktionen wie z.Bsp. Reduktion, Oxidationen, Hydrolyse, Nitrid- und Carbidbildung flüchtiger Halogenverbindungen sind unten aufgeführt.[16].

$$TaCl_5 + H_2 \xrightarrow{1000°C} Ta + HCl$$

$$AlCl_3 + CO_2 + H_2 \xrightarrow{800\text{-}1300°C} Al_2O_3 + HCl + CO$$

$$WF_6 + C_6H_6 + H_2 \xrightarrow{800\text{-}900°C} W_2C + HF$$

$$SiCl_4 + NH_3 \xrightarrow{900\text{-}1100°C} Si_3N_4 + HCl$$

Es fällt auf, daß für die Gasphasenabscheidung aus Metallhalogeniden hohe Substrattemperaturen erforderlich sind. Wenn möglich, verwendet man deshalb metallorganische Verbindungen, für deren Pyrolyse meist geringere Temperaturen ausreichen. Als flüchtige Ausgangsverbindungen für diese MOCVD-Prozeße eignen sich z.B. Carbonyle, Alkyle und Chelatkomplexe.

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow{200°C} Ni + CO$$

$$Co(acac)_2 \xrightarrow{300\text{-}500°C} Co$$

$$C_2H_5Si(OC_2H_5)_3 \xrightarrow{750°C} SiO_2$$

$$Ga(CH_3)_3 + AsH_3 \xrightarrow{700°C} GaAs$$

Die Flüchtigkeit vieler metallorganischer Verbindungen ist schon lange bekannt, aber erst durch die Verbreitung der Halbleitertechnik wurden sie verstärkt für CVD-Prozeße genutzt. 1961 wurde von Jordan [17] Triethoxyethylsilan als Ausgangsprodukt für die Abscheidung von SiO_2-Schichten eingesetzt. 1968 konnte Manasevit [18] am Beispiel des GaAs zeigen, daß aus den Metallalkylen der III Hauptgruppenelemente und den Hydriden der V Hauptgruppe, III-V Halbleiter hergestellt werden können.

Ist eine weitere Senkung der Substrattemperatur erforderlich, so kann dies nur noch durch nichtthermische Aktivierung der Abscheidungsreaktion erreicht werden.

h) Laser-induzierte Gasphasenabscheidung (LCVD) [19]

Diese Abscheidungstechnik verwendet einen fokussierten Laserstrahl, der auf der Substratoberfläche eine örtlich begrenzte, chemische Reaktion aktiviert. Es kommt zur photochemischen und zur pyrolytischen Zersetzung der meist metallorganischen Ausgangsverbindungen. Das Verfahren eignet sich nur für punkt- oder linienförmige Metallabscheidungen.
Aus $Me_2Au(acac)$ wurden mit dieser "direct writing" Methode Goldlinien mit einer Breite von 0,01 mm abgeschieden.[20].
Wird ein nicht fokussierter gepulster UV-Laser eingesetzt, so können auch Filme abgeschieden werden. Man spricht dann aber

von photochemisch-induzierter Gasphasenabscheidung (PCVD) [21] (Abb. 3h)
Eine weitere Möglichkeit der nichtthermischen Aktivierung ist durch ein Plasma gegeben. Darauf soll im nächsten Kapitel eingegangen werden.

3.2.1 Plasmaaktivierte Gasphasenabscheidung (PECVD...plasma enhanced CVD oder PACVD...plasma activated CVD) [22,23,24]

i) Im Plasma entstehen durch Elektronenstoßprozeße angeregte Neutralteilchen, Radikale und Ionen. Diese hochreaktiven Teilchen werden zur Aktivierung der für die Filmbildung erforderlichen Oberflächenreaktion benutzt. Dadurch kann die Substrattemperatur drastisch gesenkt werden. Für die Abscheidung von Si_3N_4-Filmen waren bei herkömmlichen thermischen Methoden Temperaturen von 800 - 1400°C nötig. Durch die Plasmaaktivierung gelingt sie schon bei Temperaturen unter 400°C.
Für den PECVD-Prozeß können zwei verschiedene Reaktortypen benutzt werden. Abb. 3i zeigt einen Parallelplattenreaktor, wie er auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Er kann mit Gleich- oder mit Hochfrequenzspannung betrieben werden.
In Abb. 3j ist ein Rohr- oder Tunnelreaktor mit induktiver HF-Leistungseinkopplung dargestellt. Er besitzt keine Innenelektroden, wodurch die für manche Prozesse störende Verunreinigung durch Elektrodenmaterial vermieden werden kann. Gearbeitet wird in einem Vakuumbereich von 1 - 10^3 Pa.
Charakteristisch für diese Methode ist, daß die Filmabscheidung von vielen, teilweise nicht trennbaren Parametern abhängt. In Abb. 4 sind die wichtigsten Paramater schematisch zusammengefaßt.
Dies ist einerseits ein Nachteil, denn der Prozeß ist schwierig zu kontrollieren, andererseits ist man dadurch in der Lage, die mechanischen, physikalischen, elektrischen, chemischen und kristallographischen Eigenschaften der Filme durch die Variation der Abscheidungsbedingungen beeinflußen zu können. Die plasmaunterstützte Gasphasenbeschichtung ist eine relativ junge Ent-

wicklung. Erst seit rund zehn Jahren werden aus metallorganischen Ausgangsverbindungen Filme hergestellt. Es handelt sich vorwiegend um Oxid-, Nitrid-, Carbid- und Silicidschichten.

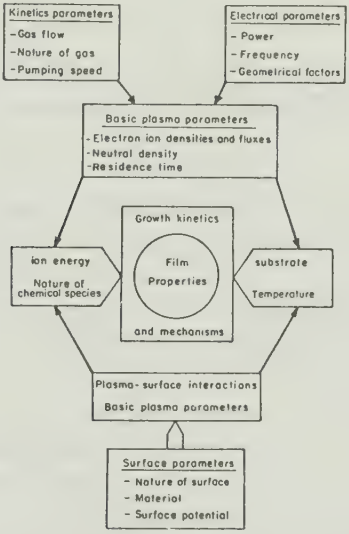
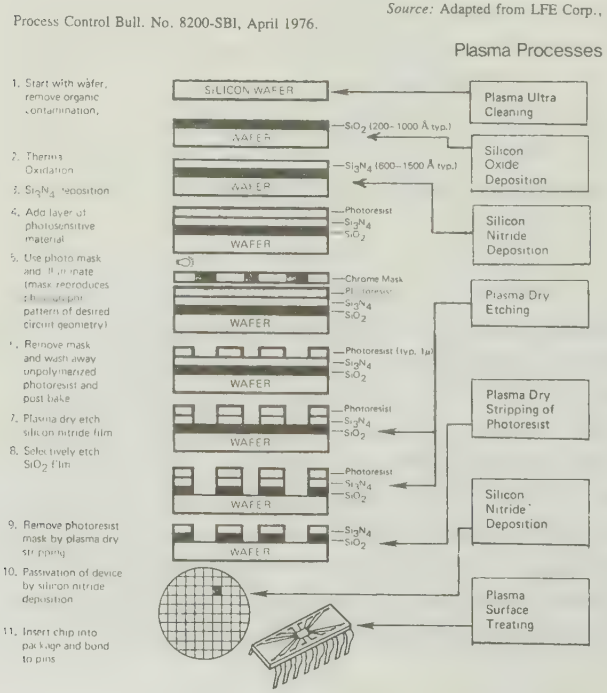


Abb. 4 Die wichtigsten Abscheidungsparameter im PECVD-Prozeß [24]

Ein Spezialfall der PECVD ist die **Plasmapolymerisation** [25]. Bei der Umsetzung von organischen Materialien in einer Glimmentladung kommt es meist auch zur Abscheidung von Polymerfilmen. Dieses Phänomen ist schon seit rund hundert Jahren bekannt, die Filme wurden aber nur als unerwünschte Nebenprodukte angesehen. Erst um 1950 wurden gezielt dünne Polymerschichten auf Metall hergestellt. Plasmapolymerfilme weisen einen sehr hohen Vernetzungsgrad auf und eignen sich deshalb hervorragend als Korrosionsschutz. So werden z.B. die Schutzschichten für die Reflektoren der Autoscheinwerfer mittlerweile fast ausschließlich durch Plasmapolymerisation aufgebracht.

Eng verwandt mit dem PECVD-Prozeß ist das **Plasmaätzen** [26]. Wenn energiereiche Teilchen auf das Substrat treffen, werden sie zunächst auf der Oberfläche adsorbiert. Sie können entweder mit anderen Monomerteilchen zusammenwachsen und zur Filmbildung beitragen oder mit Oberflächenatomen zusammen flüchtige Verbindungen eingehen und sie somit abtragen, also ätzen. Wird z.B. CF_4 als Ausgangsmonomer eingesetzt, kann damit sowohl ein Polymerfilm abgeschieden, als auch geätzt werden. Der Reaktionsverlauf kann durch die Wahl geeigneter Plasmaparameter beeinflußt werden.
Plasmaätzverfahren haben in der Mikroelektronik die entsprechenden naßchemischen Verfahren bereits verdrängt. Nicht zuletzt, weil nur mit ihnen ein anistropes Ätzen möglich ist.

Abb.5 zeigt die bereits bestehenden Anwendungsmöglichkeiten für plasmaunterstützte Techniken in der Mikrochip-Herstellung



4. Aufgabenstellung

Die Anwendung der MOPECVD-Technik ist bisher im wesentlichen auf wenige Metalle wie Si, Ga und deren Oxide und Nitride beschränkt.
Das Ziel dieser Arbeit war es nun die Edelmetalle Palladium, Gold und Platin im Plasma abzuscheiden. Es sollten wenn möglich reine Metallfilme, aber auch Metall-Polymerfilme und Metalloxidfilme hergestellt werden.
Hierzu mußten gut handhabbare und hinreichend flüchtige metallorganische Ausgangsverbindungen ausgewählt und dargestellt werden.
Weiterhin mußte eine geeignete Versuchsanlage mit Abscheidungsreaktor, Vakuumpumpstand, Leistungsquelle, Gasversorgung und Kontrolleinrichtungen aufgebaut werden.
In den einzelnen Versuchsreihen sollte der Einfluß der wichtigsten Abscheidungsparameter untersucht werden, um den Prozeß weitmöglichst zu optimieren.
Eine weitere Aufgabe bestand in der Zusammenstellung einfacher Analysenmethoden zur Charakterisierung der abgeschiedenen Filme.
In Zusammenarbeit mit der Firma Schering sollte schließlich ein plasmachemisches Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Kupfer auf Polyimid und auf Keramik entwickelt werden.

B Hauptteil

1. Palladiumfilme

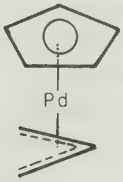
Dünne Palladiumfilme auf amorphen Trägern wie Al_2O_3 besitzen in der heterogenen Katalyse große technische Bedeutung. Beispiele dafür sind die CO Oxidation oder die NO Dissoziation.
Die auffallendste Eigenschaft des Palladiums ist seine Fähigkeit große Mengen von Wasserstoff zu absorbieren. So löst das kompakte Metall bei Raumtemperatur das rund 600fache und feinverteiltes Palladium das 850fache Volumen Wasserstoff.

1.1 Die metallorganische Ausgangsverbindung

Zuerst mußte eine geeignete metallorganische Palladiumverbindung für die Umsetzung im Plasma gefunden werden. An das Ausgangsprodukt wurden folgende Anforderungen gestellt:

1. Die Verbindung sollte bei Raumtemperatur stabil sein, d.h. sie sollte nicht polymerisieren oder spontan zerfallen. Sie sollte luftstabil sein, damit sie leicht zu handhaben ist.
2. Sie sollte bei Temperaturen < 100°C ohne Zersetzung verdampfbar sein.
3. Wenn möglich, sollte der metallorganische Komplex nur aus organischen Liganden ohne Heteroatome aufgebaut sein, um eine Verunreinigung der Filme mit Fremdatomen wie z.B. P, N, O, F, und Cl zu vermeiden. Halogenverbindungen sind zudem wegen ihrer reaktiven (korossiven) Abbauprodukte für den Prozeß ungeeignet. Die bei der Zersetzung der Verbindung entstehenden organischen Fragmente sollten leicht von der Substratoberfläche desorbierbar sein, um den Kohlenstoffgehalt im aufwachsenden Film möglichst gering zu halten.

Ausgewählt wurde: **Allyl-Cyclopentadienyl-Palladium** (ACP)



$C_8H_{10}Pd$

Abb. 6 Metallorganische Ausgangsverbindung

Metalle können durch Ligandenaddition die Elektronenkonfiguration des nachfolgenden Edelgasatoms erreichen. Solch eine aufgefüllte Valenzschale mit 18 Elektronen führt zu stabilen Verbindungen. Die Elemente der 8.Nebengruppe: Ni, Pd und Pt benötigen dazu 8 Elektronen von ihren Liganden. Das wohl bekannteste Beispiel dafür ist das $Ni(CO)_4$.
Darüber hinaus sind von allen Cyclopentadienyl-Komplexe der Form Cp·M·L (L = 3-Elektronendonator) bekannt.
Im ausgewählten Komplex ist Palladium (d^{10}) mit einem Cp-Liganden (5-Elektronendonator) und mit einem Allyl-Liganden (3-Elektronendonator) sandwichartig koordiniert und erreicht damit eine stabile 18-Elektronen-Konfiguration. Die Verbindung ist bei Raumtemperatur leicht flüchtig und hydrolysebeständig. (Darstellung und Charakterisierung des ACP siehe Exp. Teil).
Ein $(Cp)_2M$ Sandwichkomplex wie das Nickelocen ist für das Palladium nicht bekannt.
Als weitere hinreichend flüchtige Verbindungen wäre der Bis-(Allyl)Pd Komplex [27] in Frage gekommen. Er ist aber extrem luftempfindlich und damit schwieriger zu handhaben.
Außerdem das Bis(pentan-2,4-dionato)Pd(II) und der entsprechende Hexafluor-acetylacetonat-Chelatkomplex, welche aber wegen den unter Punkt 3 aufgeführten Gründen nicht eingesetzt wurden.

1.2 Der Plasmareaktor

Die Filmabscheidungen wurden im Reinbergreaktor (s. Exp.Teil) durchgeführt.
In diesem Parallelplattenreaktor mit Zentralabsaugung [28] wird das Reaktivgas über eine Ringleitung vom Rand her eingeleitet und im Zentrum der unteren Elektrode abgesaugt. Abb. 7 zeigt schematisch Profile der wichtigsten Abscheidungsparametern für diese Gasführung [29].

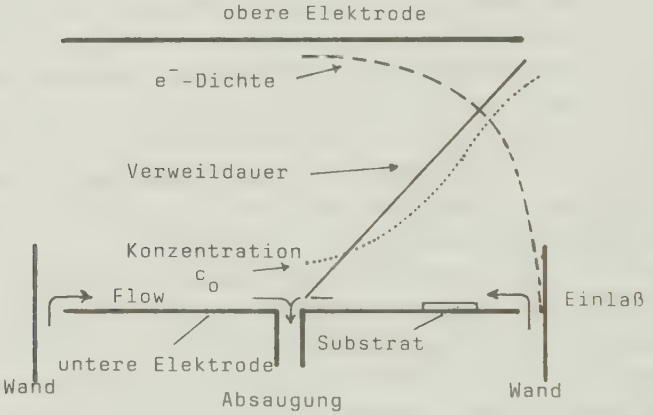


Abb. 7 Profile der wichtigsten Abscheidungsparameter im Reinbergreaktor mit Zentralabsaugung.

Die Konzentration des Ausgangsmonomers c_o, die Elektronendichte und die Verweildauer der Monomerteilchen in der Plasmazone sind die Abscheidungsparameter, welche das Filmwachstum am deutlichsten beeinflußen. Mit steigenden Werten dieser Parameter steigt im Regelfall auch die Abscheidungsrate.
In diesem Reaktortyp läßt sich theoretisch eine gleichmäßige Filmabscheidung über den gesamten Elektrodenbereich erreichen,

da durch geschickte Wahl der einzelnen Abscheidungsbedingungen die gegenläufigen Tendenzen einzelner Parameter kompensiert werden können. Der Abnahme von Verweildauer und Konzentration der Monomerteilchen steht die Zunahme der Elektronendichte entgegen. Gleichzeitig mit c_0 nimmt auch die zu beschichtende Fläche (Kreissektor) zum Zentrum hin ab [29].

1.3 Vorversuche zur Ermittlung geeigneter Abscheidungsbedingungen.

a) Zur Klärung der Frage, ob die Zersetzung des metallorganischen Komplexes unter den gegebenen Umständen auch thermisch möglich ist, also ohne Einwirkung des Plasmas, wurde folgender Versuch gemacht:
Die untere Elektrode des Reaktors, auf der die Substrate liegen, wird auf 150°C hochgeheizt. Dann wird bei einem Druck von 20 Pa die Ausgangssubstanz über die heiße Substratoberfläche geleitet.
Ergebnis:
Auf den Glassubstraten hat keine erkennbare Abscheidung stattgefunden. Stattdessen wurde der rote unzersetzte Pd-Komplex in der Kühlfalle ausgefroren. Es kommt also im Reaktionsraum nicht zur thermischen Zersetzung der Verbindung.
Dieses Ergebnis konnte später bestätigt werden, als ein Schwingquarzmeßgerät zur direkten Kontrolle der Abscheidung zur Verfügung stand. Wird nämlich während des Versuchs das Plasma abgeschaltet, sinkt der angezeigte Wert für die Abscheidungsrate sofort auf Null.
Bei dem zu untersuchenden Prozeß handelt es sich also tatsächlich um eine plasmaaktivierte Gasphasenabscheidung.

b) Gasführung
Das Problem bestand vor allem darin, die gasförmige Ausgangsverbindung in ausreichender Menge in die Entladungszone zwischen die Elektroden zu bringen. Der Partialfluß des eingesetz-

ten ACP (50 mg) reichte nicht aus. Der Komplex gelangte erst gar nicht bis zum Substrat, sondern wurde bereits am Monomereinlaß (Ringleitung) zersetzt. Das Monomer wurde daraufhin durch einen seitlichen Einlaß direkt zwischen die Elektroden eingeleitet. Dies hatte zwei Vorteile:
Erstens wurde der Gasfluß nicht mehr auf 8 Gaseinlässe verteilt und zweitens war der Weg von der Vorlage zum Substrat wesentlich kürzer geworden; er betrug nur noch etwa 20 cm. Mit der geänderten Gasführung konnte eine Fläche von nur etwa 15 cm^2 direkt vor dem Einlaßrohr beschichtet werden. Erst nachdem zusätzlich das Trägergas noch über das Vorratsgefäß geleitet wurde und die Ausgangsverbindung im Argonstrom ins Plasma transportiert wurde, konnte eine genügend große Abscheidungszone geschaffen werden, um die Substrate gleichmäßig zu beschichten. Wie Messungen mit der Schwingquarzwaage ergaben, konnte durch die Erhöhung des ACP Partialflußes eine Abscheidungsrate von 3 nm/min erreicht werden.
Weiter wurde deutlich, daß die Abscheidungsrate auch von der sich im Vorratsgefäß befindenden Menge an Ausgangsmonomer abhängt. Sie muß bei jedem Versuch etwa gleich sein, wenn der Partialfluß reproduzierbar bleiben soll. Der Gesamtfluß im Reaktor war aufgrund der geringen Saugleistung der Vakuumpumpe auf 6 sccm begrenzt. Umfassendere Versuche zur Fluß-Abhängigkeit konnten deshalb zunächst nicht durchgeführt werden.

c) Druckbereich
In einem Druckbereich von 5 - 60 Pa brennt das Argon-Plasma im verwendeten Reaktor gleichmäßig. Unterhalb dieses Bereichs ist die vollständige Bedeckung der substrattragenden Elektrode durch das Plasma nicht mehr gewährleistet. Bei höheren Drucken kommt es zu Spannungsüberschlägen. Eine Druckvariation war nur in dem oben genannten engen Bereich sinnvoll.
Ergebnis :
Auf Anhieb konnte kein Einfluß auf die Filmbildung festgestellt werden. Lediglich die Abscheidungszone wurde bei geringeren Drucken kleiner. Dies kann mit der Konzentrationsabnahme des Ausgangsmonomers zusammenhängen. Der Effekt muß

aber nicht nur direkt auf die Druckverminderung zurückzuführen sein, denn mit einer Verringerung des Druckes ist immer eine Erhöhung der Elektronendichte im Plasma verbunden. Durch diese gesteigerte Leistungsdichte wird die Strecke, welche der Komplex in der Entladungszone unzersetzt zurücklegen kann, verkürzt. Es kommt schon früher zur Abscheidung und damit wird auch die Abscheidungszone kleiner.

d) Leistung

Das Netzgerät liefert eine Gleichspannung von max. 600 V. Der Entladungsstrom beträgt dabei, je nach Druck, bis zu 500 mA. Bei einer Elektrodenfläche von 920 cm^2 ergibt dies eine Leistungsdichte von höchstens 0,32 Watt/cm^2 auf der unteren Elektrode, wenn die Entladung auf den Raum zwischen den beiden Elektroden beschränkt wäre. Da das Plasma aber auch zur geerdeten Reaktorwand hin brennt, ist die tatsächliche Leistungsdichte wahrscheinlich niedriger.

Ergebnis:

Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt vermutet, wird die geometrische Ausdehnung der Abscheidungszone von der Leistungsdichte beeinflußt. Je geringer die Leistung (Minimum = 0,01 W), desto größer ist die beschichtete Fläche. Die Filme sind dann aber braun und zeigen kein metallisches Aussehen. Es ist also eine gewisse Mindestleistung, in diesem Falle 0,03 W, für die vollständige Zersetzung des Komplexes erforderlich.
Schon bei den Vorversuchen zeigt sich, daß es äußerst schwierig ist, die Einflüße der einzelnen Parameter zu trennen. Denn mit Druck und Leistung wird z.Bsp. auch das Ionenbombardement, welches die Filmbildung wesentlich beeinflußt, geändert. Genauso ist es nicht immer möglich, nur einzelne Parameter gezielt zu variieren, da sie oft voneinander nicht unabhängig sind.

e) Substrattemperatur

Dieser Parameter hat einen wesentlichen Einfluß auf das Aussehen der Filme. Erst ab Temperaturen über 80°C konnten glänzende Metallspiegel abgeschieden werden, bei niedrigen Temperaturen hatten die Filme eher eine braun metallische

Farbe. Der Einfluß der Substrattemperatur sollte in einer neuen Versuchsserie intensiver untersucht werden.

Als Ergebnis der Voruntersuchung wurden folgende Abscheidungsparameter ermittelt:

Monomerfluß:	Der sublimierte Komplex wird mit einem Trägergasstrom (Argon Fluß = 2 sccm) in den Reaktor transportiert.
Druck:	p = 13 - 20 Pa
Leistung:	P = 0,03 -0,05 W/cm^2
Substrattemperatur:	T > 80°C (für metallische Filme)

1.4 Einfluß der Substrattemperatur auf die Abscheidungsrate und die Filmzusammensetzung

Es sollte der Einfluß der Substrattemperatur auf die Abscheidungsrate und auf die Filmzusammensetzung untersucht werden. Alle übrigen Parameter wurden in dieser Versuchsreihe konstant gehalten.

a) Versuchsbeschreibung

Als Substrate dienten Objektträger aus Glas (76 x 26 mm) mit Deckgläschen (18 x 18 mm). Das Leergewicht der Deckgläschen wurde vor Versuchsbeginn mit einer Genauigkeit von $\pm 5 \cdot 10^{-6}$ g bestimmt. Zwei Objektträger wurden unmittelbar vor dem Monomereinlaß (siehe Exp.T. Reinbergreaktor) auf die untere Elektrode gelegt. Mit dieser heizbaren Elektrode konnte die Substrattemperatur eingestellt werden.
Zu Beginn eines jeden Versuchs wurde die Anlage auf einen Druck von p < 1,5 Pa evakuiert. Stellte sich der Wert innerhalb 3 Minuten ein, so konnte davon ausgegangen werden, daß der Reaktor dicht ist.

Als nächster Schritt wurden die Substrate einem "Argon-Reinigungs-Plasma" unterzogen.

Bedingungen: Leistung : 0,12 W/cm^2
Druck : 15 Pa
Argon-Fluß : 3 sccm
Versuchsdauer: 10 min

Dies ist ein effektives Verfahren zur Oberflächenreinigung des Reaktionsraums und damit auch des Substrates. Zur Desorption von auf der Oberfläche physikalisch adsorbierten Atomen sind Energien von weniger als 1 eV erforderlich [31]. Die kinetische Energie der Argonionen, unter den angewandten Bedingungen, beträgt zwischen 1 - 10 eV. Aufgrund dieses Ionenbombardements ist sogar die Desorption von chemisch adsorbierten Teilchen zu erwarten.
Während dieses Reinigungsprozeßes wurde 0,1 g der Ausgangsverbindung in das Vorratsgefäß eingewogen. Die Menge war so reichlich bemessen, daß nach Beendigung des Versuchs etwa die Hälfte übrig blieb. Der Metallkomplex sublimierte unter den angewandten Vakuumbedingungen bei Raumtemperatur. Er wurde mit einem Trägergasstrom (2 sccm Ar) verdünnt und in den Reaktionsraum transportiert. Über die am Reaktorboden installierte Ringleitung wurde zusätzlich Inertgas (Ar, 3sccm) in die Entladungszone geleitet.

Für sämtliche Versuche dieser Reihe wurden folgende Bedingungen eingehalten:

Leistung : 0,05 W/cm^2
Druck : 20 Pa
Argon-Fluß : 5 sccm (3ccm Ringleitung
+ 2sccm seitl. Einlaß)
Versuchsdauer: 20-30 min

Der Reaktor wurde nach der Abscheidung mehrmals mit Argon gespült und evakuiert, um Reste der nicht umgesetzten metallorganischen Ausgangsverbindung zu entfernen. Bei Versuchen mit

hoher Substrattemperatur (>100 °C) verblieben die Objektträger zum Abkühlen unter einer Argonatmosphäre in der Reaktionskammer.
Die beschichteten Deckgläschen wurden erneut gewogen und aus der Differenz das Filmgewicht ermittelt. Danach wurde der Film in Königswasser aufgelöst und mit AAS (Atom-Absorptions-Spektroskopie) der Palladiumgehalt in der Lösung bestimmt. Das leere Deckgläschen wurde zur Kontrolle nochmals gewogen.

b) Ergebnis

Aus Filmgewicht und Versuchsdauer konnte, bei konstanter Substratfläche, die Abscheidungrate errechnet werden. Diese Gesamtabscheidung setzt sich zusammen aus der Pd-Abscheidung und aus der Abscheidung von polymerem organischem Material. Da der Palladiumgehalt der Filme bekannt war, konnte durch Differenzbildung die Abscheidungsrate für die "Verunreinigung" der Filme ermittelt werden. Das Ergebnis ist in Abb. 8 und in Tab. 1 zusammengefaßt.
Eine Erhöhung der Substrattemperatur von Raumtemperatur auf 200° C führt zu einer Abnahme der Gesamtabscheidungsrate auf rund ein Drittel des ursprünglichen Wertes.
Die Metallabscheidung nimmt dagegen weniger stark ab. Sie geht von 8,9 auf 3,5 ($\mu g/min/cm^2$) zurück.
Setzt man für den reinen Metallfilm (bei T = 120 °C) die theoretische Dichte des Palladiums voraus, so entspricht der gemessene Wert von 5,5 ($\mu g/cm^2/min$) einer Abscheidungsrate von 4,8 nm/min.
Die Polymerabscheidung wird von der Substrattemperatur am deutlichsten beeinflußt. Bei einer Temperatursteigerung von 25 auf 120 °C geht sie von 3,5 auf 0 ($\mu g/cm^2/min$) zurück. Ein weiterer Anstieg führt wieder zu einer leichten Zunahme auf Werte von 0,1 - 0,2 ($\mu g/cm^2/min$).

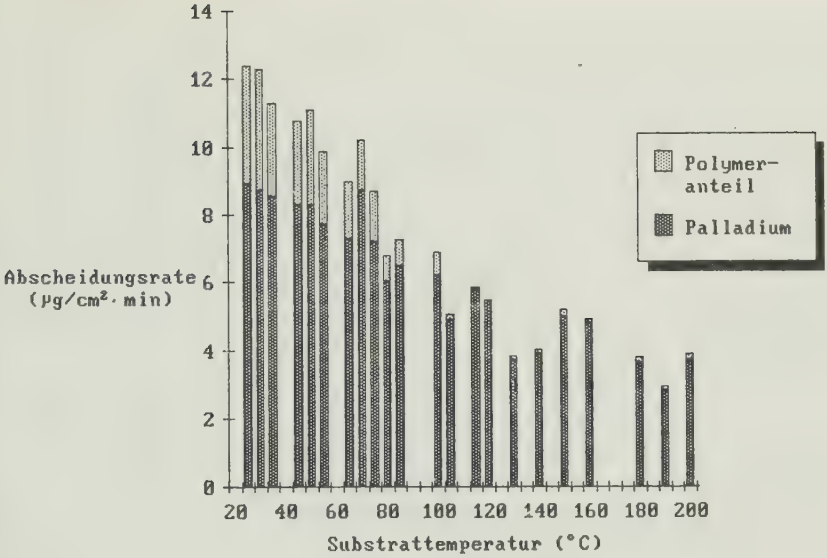


Abb. 8: Abscheidungsraten in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

Palladium Temperaturabhängigkeit der Abscheidungsraten

Substrat-temperatur	Abscheidungsrate			Versuch
	Gesamt	Pd	Polymer	
(°C)	(µg/cm²·min)			Nr.
25	12,4	8,9	3,5	27
30	12,3	8,7	3,6	39
35	11,3	8,5	2,8	20
45	10,8	8,3	2,5	29
50	11,1	8,3	2,8	36
55	9,9	7,7	2,2	24
65	9,0	7,3	1,7	21
70	10,2	8,7	1,5	48
75	8,7	7,2	1,5	47
80	6,9	6,0	0,8	31
85	7,3	6,5	0,8	33
100	6,9	6,2	0,7	44
105	5,1	4,9	0,2	16
115	5,9	5,8	0,1	18
120	5,5	5,5	0,0	51
130	3,8	3,7	0,1	54
140	4,0	3,9	0,1	43
150	5,2	5,0	0,2	420
160	4,9	4,8	0,1	37
180	3,8	3,6	0,2	56
190	2,9	2,8	0,1	52
200	3,9	3,7	0,2	59

Tab. 1: Temperaturabhängigkeit der Abscheidungsraten

Das Zustandekommen der unterschiedlichen Abscheidungsraten kann folgendermaßen erklärt werden:
Der vollständige oder auch teilweise fraktionierte Ausgangskomplex wird auf der Substratoberfläche adsorbiert. Hier erfolgt die eigentliche Zersetzung der Verbindung. Ein Teil der Fragmente trägt zur Filmbildung bei und der Rest wird wieder desorbiert, vorausgesetzt die Teilchen besitzen die erforderliche Energie. Sie kann auf verschiedene Weise übertragen werden. Im einzelnen spricht man dann von:
1. Thermischer Desorption - (Dieser Effekt liegt auch der thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) zugrunde. Dabei wird die Desorptionsrate während der Temperaturänderung massenspektroskopisch erfaßt.)
2. Ionenstoßdesorption - (Schnelle Neutralteilchen können ähnliche Effekte verursachen.)
3. Elektronenstoßdesorption
4. Photodesorption
Da außer der Substrattemperatur alle anderen Plasmaparameter konstant gehalten wurden, muß die Änderung der Abscheidungsrate durch thermische Desorption bedingt sein. Eine Erhöhung der Substrattemperatur führt zu einer Verschiebung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichts auf die Seite der Desorption. Dies gilt besonders für die Desorptionsrate der organischen Anteile des Komplexes. Ihre Abscheidungsrate geht aufgrund der erhöhten Desorptionsgeschwindigkeit bei Temperaturen um 120 °C sogar auf Null zurück.
Bei einer weiteren Erhöhung steigt die Abscheidungsrate wieder leicht an. Dies ist wahrscheinlich auf die teilweise Zersetzung der organischen Reste zum elementaren Kohlenstoff zurückzuführen, der sich nicht mehr so leicht desorbieren (abtransportieren) läßt wie z.B. $C_3H_3^+$ - Fragmente. Darauf deutet auch das Aussehen der bei Temperaturen über 150 °C abgeschiedenen Filme hin. Sie sehen zwar noch metallisch aus, sind aber etwas dunkler als die bei 120 °C erzeugten Schichten. Filme, welche bei Raumtemperatur hergestellt wurden, haben eher eine braune Färbung. Dies hängt hauptsächlich vom Metallgehalt der Filme ab.

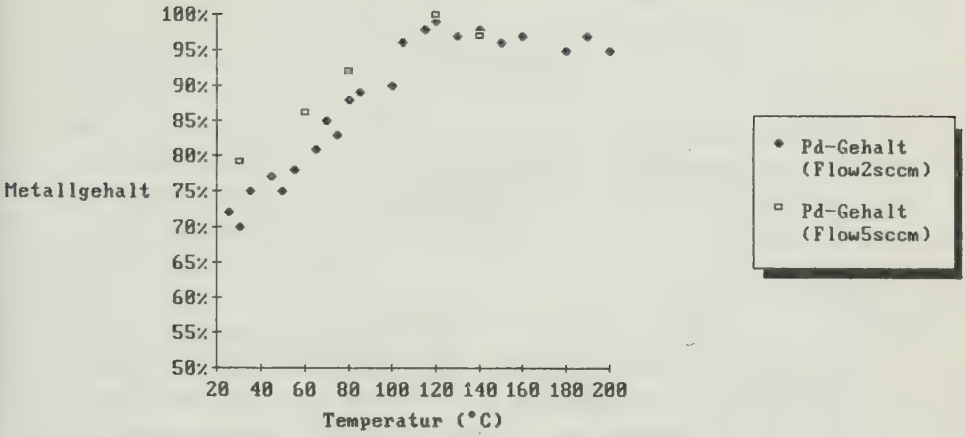


Abb. 9: Palladiumgehalt der Filme in Abhängigkeit von der Substrattemperatur

Tab.2: Pd-Gehalt bei verschiedenen Substrattemperaturen

Pd: Substrattemperatur - Metallgehalt

Substrattemperatur (°C)	Metallgehalt (%)	Versuch Nr.
Flow = 2 sccm		
25	72	27
30	70	39
35	75	20
45	77	29
50	75	36
55	78	24
65	81	21
70	85	48
75	83	47
80	88	31
85	89	33
100	90	44
105	96	16
115	98	18
120	100	51
130	97	54
140	98	43
150	96	420
160	97	37
180	95	56
190	97	52
200	95	59
Flow = 5 sccm		
30	79	71
60	86	69
80	92	75
120	100	78
140	97	74

Wie aus Abb. 8 zu ersehen ist, können bei 120 °C reine Metallfilme abgeschieden werden. Deutlicher ist dieser Effekt in Abb. 9 und in Tab. 2 erkennbar.
Hier ist der Metallgehalt gegen die Substrattemperatur aufgetragen.
Bei Raumtemperatur abgeschiedene Filme bestehen demnach nur aus etwa 70% (Massenprozent) Palladium. Verglichen mit der Ausgangsverbindung, welche einen Metallgehalt von 50 % aufweist, bedeuted dies schon eine beträchtliche Steigerung des Metallanteils.
Bei einer Substrattemperatur von 120 °C erhält man, wie schon erwähnt, Filme mit einem Metallanteil von 100 %. Bei 200 °C sind bis zu 5% Verunreingungen im Film enthalten. Es gibt also einen optimalen Temperaturbereich in dem es möglich ist reine Metallfilme abzuscheiden. Er liegt unter den in dieser Versuchsserie angewandten Abscheidungsbedingungen bei etwa 120 °C.
Bei einigen Versuchen wurde mit einem erhöhten Trägergasfluß gearbeitet. Anstatt 2sccm Argon wurden 5 sccm durch das Vorratsgefäß geleitet. Dies hat natürlich auch einen höheren Partialfluß der Ausgangsverbindung zur Folge.
Die abgeschiedenen Filme zeigen bei gleicher Substrattemperatur einen etwas erhöhten Metallgehalt, verglichen mit denen bei einem Fluß von 2 sccm. Bei einer Temperatur von 120 °C liegen auch hier reine Metallfilme vor. Über die Abscheidungsrate kann keine eindeutige Aussage gemacht werden, da sich gleichzeitig auch die Abscheidungszone verändert hatte.

1.5 Herstellung palladiumhaltiger Polymerfilme

In der vorangegangenen Versuchsreihe wurde deutlich, daß bei der Zersetzung von metallorganischen Komplexen im Plasma gleichzeitig mit dem Metall meist auch polymeres organisches Material abgeschieden wird. Der Polymeranteil der Filme kann je nach Substrattemperatur 0 - 30 % betragen. Es lag nun der Gedanke nahe, diesen Polymeranteil zu erhöhen, um dadurch die

chemischen und physikalischen Eigenschaften von metallischem Palladium und organischem Polymer zu verknüpfen.
Vorab mußten einige Experimente zur Plasmapolymerisation gemacht werden. Als organische Ausgangsverbindungen wurden Propen und Acrylnitril ausgewählt. Also Olefine, die gut polymerisieren. Prinzipiell können auch gesättigte Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, da sie unter der Einwirkung einer Glimmentladung ebenfalls polymerisieren.

1.5.1 Plasmapolymerisation

Das Wort Plasmapolymerisation beschreibt den Prozeß der Polymerbildung im Plasma nur sehr unzureichend. Unter Polymerisation versteht man im Allgemeinen, daß einzelne molekulare Einheiten sog. Monomere durch den Polymerisationsprozeß miteinander verknüpft werden.
Bei der Polymerbildung in einer Glimmentladung müssen zwei verschiedene Prozeße berücksichtigt werden:
1) Die plasmainduzierte Polymerisation
Die in einer Glimmentladung erzeugten reaktiven Teilchen fungieren als Radikalreaktionsstarter. Sobald die Kettenreaktion im Gang ist, läuft der bekannte Polymerisationsprozeß ab. Die Plasmaeinwirkung ist dann nicht mehr erforderlich.
2) Die Plasmapolymerisation
Bei der Plasmapolymerisation wird das Ausgangsmonomer in kleinere Bruchstücke aufgespalten. Es bleibt also nicht, wie bei der konventionellen Polymerisation, als Einheit erhalten. Der Polymerfilm auf der Substratoberfläche wird größtenteils aus den Fragmenten des Monomers aufgebaut.

1.5.2 Propen-Plasmapolymerisation

Das Verhalten von Propen im Plasma ist schon öfters untersucht worden [32,33]. In dieser Versuchsreihe sollte der Zusammenhang

zwischen der Polymer-Abscheidungsrate und der Substrattemperatur ermittelt werden.

a) Propen-Umsetzung bei geringem Gasfluß

Abscheidungsparameter:

Monomer: Propen (1.4 Druckgasflasche Messer Griesheim)
Fluß: F = 5 sccm (Propen: 3 sccm, Argon: 2 sccm)
Druck: p = 20 Pa
Leistung: (DC) U = 450V, I = 100 mA P = 0.05 W/cm^2
Elektrodentemperatur: T = 130 - 30 °C
Versuchsdauer t=100 min

Die untere Elektrode des Reinbergreaktors, auf der sich die Glassubstrate und ein Schwingquarzmeßkopf befanden, wurde auf eine Temperatur von T = 130 °C geheizt. Beim Abkühlen wurden dann mit einer Quarzwaage (Inficon XTC) die jeweiligen Abscheidungsraten bestimmt.
Das Meßprinzip der Quarzwaage beruht auf der Verstimmung eines schwingenden Quarzplättchens. Die durch die Abscheidung verursachte Massenzunahme führt zur Erniedrigung der Schwingungsfrequenz. Es handelt sich hier um eine sehr empfindliche Methode zur Filmdickenbestimmung; bereits eine Monolage kann nachgewiesen werden. Für die Messung müssen einzelne Parameter vorgegeben werden:

1. Die Dichte des abgeschiedenen Materials. Damit kann aus der Massenzunahme die Schichtdicke berechnet werden .
2. Z-ratio. Ein programmierbarer Referenzwert, der die elastischen Eigenschaften des abgeschiedenen Materials berücksichtigt. Er ist zur akustischen Anpassung des Films an den Quarz erforderlich.
3. Ein Tooling-Faktor. Es handelt sich dabei um eine programmierbare Konstante zur Korrektur der geometrischen Differenz zwischen Meßstelle und Positionierung der Probe.

Für den Plasmapolymerfilm lagen keine Referenzwerte vor. Alle drei Werte mußten zunächst geschätzt werden. Nach Abschluß der

Messung wurde dann aus Filmgewicht und der mit der Talysurf-Methode gemessenen Filmdicke die tatsächliche Dichte berechnet. Entsprechend mußten die einzelnen Abscheidungsraten angepasst werden.
Die Eingabedaten lauteten:

d : 1,7 z-ratio : 3,26 tooling-factor : 300 %

Ergebnis:

Auf den Glassubstraten schied sich ein gelblich transparenter, 320 nm dicker Polymerfilm ab. SEM-(Raster-Elektronenmikroskop)-Aufnahmen der Proben zeigten glatte porenlose Oberflächen.
In Abb. 10 (Propen 5sccm) und in Tab. 3 ist die ermittelte Temperaturabhängigkeit der Polymer-Abscheidung dargestellt.
Mit abnehmender Substrattemperatur, steigt die Abscheidungsrate nahezu linear an. Während bei einer Elektodentemperatur von 120°C keine Polymerabscheidung erkennbar ist, steigt sie bei Raumtemperatur auf eine Wachstumsrate von r = 5 nm/min. Das Ergebnis zeigt gewisse Parallelen zu den Resultaten aus den Pd-Experimenten. (Beide Versuchsreihen wurden unter nahezu identischen Bedingungen durchgeführt). Auch in diesen Versuchen schied sich bei einer Substrattemperatur von 120° kein polymeres Material mehr ab.
Die Abhängigkeit der Abscheidungsrate von der Substrattemperatur zeigt eindeutig, daß Oberflächenreaktionen die dominierende Rolle bei der Polymerbildung spielen. Anders wäre dieser negative Temperatureffekt nicht zu erklären. Mit zunehmender Substrattemperatur treten Desorptionsprozeße immer mehr in den Vordergrund. Bis schließlich bei einer Temperatur von 120°C das Adsorptions/Desorptions-Gleichgewicht ganz auf die Seite der Desorption liegt.

b) Plasmapolymerisation des Propens bei erhöhtem Fluß

Abscheidungsbedingungen:

Fluß: F = 100 sccm (Propen: 20 sccm, Argon: 80 sccm)
Druck: p = 20 Pa
Leistung: (DC) U = 450V, I = 100 mA P = 0.05 W/cm^2
Elektrodentemperatur: T = 130 - 30 °C
Versuchsdauer t = 105 min

Die Versuchsparameter waren bis auf den Fluß dieselben wie im vorangegangenen Experiment. Durch Veränderungen am Vakuumsystem konnte die Saugleistung um ein Vielfaches erhöht werden. Dadurch war es möglich, den Gasdurchsatz in der Reaktionskammer, ohne Erhöhung des Druckes, um den Faktor 20 zu steigern.

Ergebnis:

Durch diese Propen-Flußerhöhung konnte die Abscheidungsrate deutlich gesteigert werden. (siehe Abb. 10 (Propen 20 sccm)). Sie weist dieselbe Temperaturabhängigkeit auf und ist nur zu höheren Filmwachstumsraten hin verschoben. Bei einer Elektrodentemperatur von T = 30 °C beträgt sie nun 11 nm/min und bei T = 130 °C noch 3 nm/min.
Die Flußerhöhung bewirkte darüber hinaus eine Vergrößerung der Abscheidungszone. Durch die erhöhte Menge an Ausgangsmonomer und durch die geänderten Strömungsverhältnisse wird fast die gesamte untere Elektrode (A = 800 cm^2) beschichtet. Zuvor schied sich der Polymerfilm nur in einem kreisförmigen Sektor um den Gaseinlaß (A = 200 cm^2) ab.
Die Abscheidungszone war also durch die Monomermenge limitiert. Der höhere Gesamtfluß führt zusätzlich zu einer größeren Strömungsgeschwindigkeit. Die eingeleiteten Monomerteilchen können eine längere Strecke in der Gasphase zurücklegen, bis sie an der Elektrodenoberfläche adsorbiert werden.

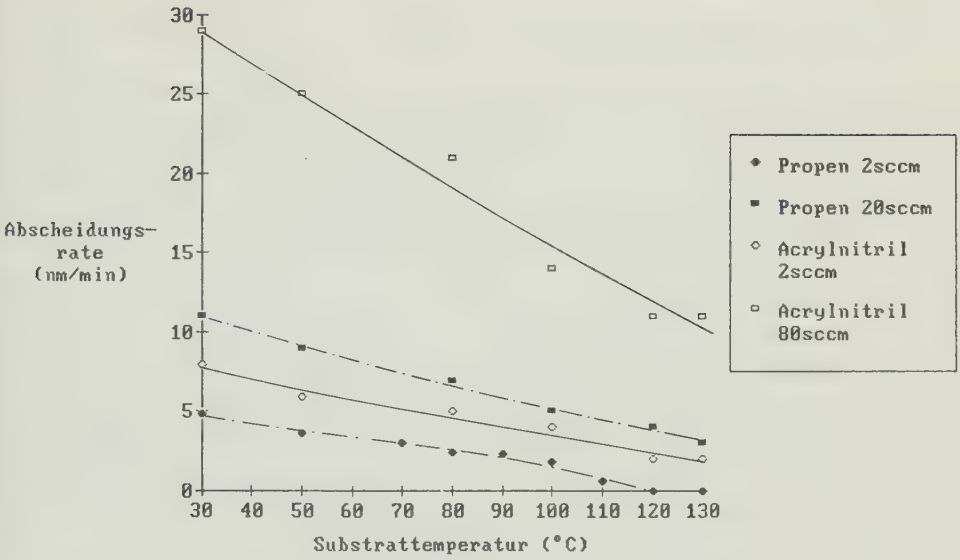


Abb. 10 : Temperaturabhängigkeit der Polymerisationsrate

Substrat-temperatur	Abscheidungsrate			
	Propen f:2sccm	Propen f:20sccm	Acrylnitril f:2sccm	Acrylnitril f:80sccm
(°C)	(nm/min)	(nm/min)	(nm/min)	(nm/min)
30	5	11	8	29
50	4	9	6	25
70	3	-	-	-
80	2	7	5	21
90	2	-	-	-
100	2	5	4	14
110	1	-	-	-
120	0	4	2	11
130	0	3	2	11

Tabelle 3 : Temperaturabhängigkeit der Propen- bzw Acrylnitril-Plasmapolymerisation

1.5.3 Plasmapolymerisation Acrylnitril

Acrylnitril besitzt eine relativ hohe Polymerisationsrate [34]. Sie ist etwa doppelt so hoch wie die von Ethen [35]. Dieses Ausgangsmonomer besitzt zwei ungesättigte Gruppen. Neben der reaktiven Vinylgruppe, eine Nitrilgruppe, welche im Plasma partiell oder sogar vollständig gespalten wird.

a) Temperaturabhängigkeit

Der Versuchsablauf entsprach den Propen-Experimenten. Die Substrattemperatur wurde wieder von T = 30 - 130 °C variiert. Es wurden zwei Versuche durchgeführt. Einer mit einem Gesamtfluß von F = 5 sccm, damit die Abscheidungsraten von Acrylnitril direkt mit denen der Propen-Polymerisation vergleichbar sind. Ein anderer mit einem hohen Acrylnitril-Fluß von F = 80 sccm.
Bemerkung:
Während des 2. Versuchs wurden die Elektroden vollständig mit einem Polymerfilm überzogen. Dadurch veränderten sich die Entladungsbedingungen. Zur Konstanthaltung der Leistungsdichte mußte die angelegte Spannung ständig erhöht werden. Hier zeigte sich deutlich der Nachteil einer DC-Glimmentladung. Für die Abscheidung nichtleitender Filme wäre eine Rf-Glimmentladung geeigneter, da in diesem Fall eine isolierende Schicht auf den Elektroden nicht stören würde.

Abscheidungsbedingungen:

Ausgangsmonomer : Acrylnitril (Merk 99 %)
Gasfluß 1: F = 5 sccm (3 sccm Arylnitril + 2sccm Ar)
bzw.
Gasfluß 2: F = 100 sccm (80sccm Acrylnitril + 20 sccm Ar)
Druck: p = 20 Pa
Leistung: (DC) U = 450 - 600 V, P = 0.05 W/cm^2
Elektrodentemperatur: T = 130 - 30 °C
Versuchsdauer: t = 105 min

Ergebnis:

Für die Abscheidungsrate beim Acrylnitril wurde eine weniger stark ausgeprägte Temperaturabhängigkeit gefunden. (s. Abb. 10 (Acrylnitril 2 und 80 sccm))
Das Filmwachstum beträgt bei einer Substrattemperatur von T = 130 °C 2 nm/min. (Bei der Propen-Umsetzung konnte bei dieser Temperatur keine Abscheidung mehr beobachtet werden.) Besonders auffällig ist die hohe Aufwachsrate bis zu 29 nm/min bei hohem Monomerfluß. Verglichen mit den anderen Abscheidungsraten bedeuted dies eine Steigerung um den Faktor 3.
Die Auswirkung des Monomerflusses auf das Filmwachstum wurde im nächsten Experiment genauer untersucht.

b) Partialfluß-Abhängikeit

Der Acrylnitril-Anteil des Gesamtflusses wurde von 5 - 100 sccm variiert.
Abscheidungsparameter:

Gesamtfluß: F = 100 sccm
Druck: p = 20 Pa
Leistung: (DC) U = 450 - 600 V, P = 0.05 W/cm^2
Elektrodentemperatur: T = 30 °C
Versuchsdauer: t = 50 min

Ergebnis:

Mit steigendem Monomerfluß wächst die Polymerabscheidung, bis zu einem Maximum bei etwa 70-80 sccm, stetig an. Danach fällt sie stark ab. (siehe Abb. 11 und Tab. 4) Der Gesamtfluß (Argon + Monomer) betrug 100 sccm, die Einheit (sccm) kann deshalb durch (%) ersetzt werden.
Bis zu einer gewissen Grenze kann durch vermehrte Monomereinleitung eine Erhöhung der Abscheidungsrate erreicht werden. Eine weitere Steigerung ist dann nicht mehr möglich, weil die Verweildauer in der Reaktionszone zu kurz wird.

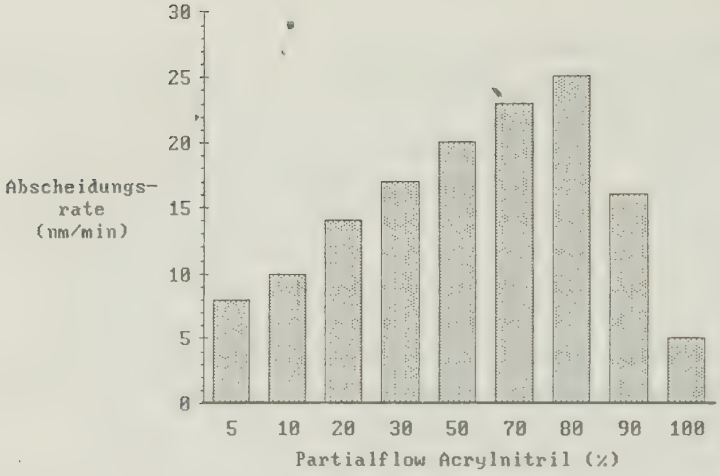


Abb. 11: Abhängigkeit der Acrylnitril-Polymerisationsrate vom Partialfluß

Monomerflow (sccm)	Abscheidungsrate (nm/min)
5	8
10	10
20	14
30	17
50	20
70	23
80	25
90	16
100	5

Tab. 4 : Abscheidungsraten der Acrylnitril-Plasmapolymerisation in Abhängigkeit vom Partialflow

Die Abnahme des Filmwachstums ist auf den Einfluß des Trägergases zurückzuführen. Es ist bekannt, daß Argon den Ionisierungsgrad des Plasmas erhöht und damit die Wachstumsgeschwindigkeit gesteigert werden kann. Wird der Trägergaszusatz zu klein, sinkt die Ionenkonzentration und der Umsatz geht zurück. Dies äußerte sich während des Versuchs dadurch, daß die Entladung instabil wurde und öfters auch ganz erlosch.
Für die Propen-Plasmapolymerisation wurde früher schon eine ähnliche Gasflußabhängigkeit gefunden [33]. Zusätzlich stellte man fest, daß die Lage des Maximums von den übrigen Plasmaparameter wie z.B. Leistung und Druck abhängt [36].

1.5.4 Umsetzung von ACP mit Propen bzw. Acrylnitril im Argon-Plasma

a) ACP + Propen bei T = 30°C

Versuchsbeschreibung:
Der Versuchsaufbau unterscheidet sich nur geringfügig von dem der Metallfilmabscheidung (Kapitel 1.4). Nur das Inertgas Argon, welches durch die Ringleitung in den Reaktor gelangte, wurde teilweise durch Propen ersetzt. Dieses Ausgangsmonomer ist bei Raumtemperatur gasförmig und mit einem "mass-flow-controller" gut dosierbar.

Abscheidungsbedingungen:

Reinbergreaktor

Substrat:	Glas-Objektträger
Metallorg. Monomer:	ACP
Org. Monomer:	Propen (Fluß = 0 - 2,5 sccm)
Trägergas:	Argon
Gesamtfluß:	6 sccm
Substrattemperatur:	30 °C
Leistungsdichte:	0,06 W/cm^2
Druck:	20 Pa
Reaktionsdauer:	30 - 40 min

a) Pd-Komplex + Propen bei T = 30 °C

Olefin Flow (sccm)	Olefin Zusatz	Metall-gehalt (Massenprozent)	Kohlenst.-gehalt	spez.-Widerstand (µΩcm)	Versuch Nr.
0	0%	75%	-	5,8E+04	p7
0,5	8%	71%	-	1,6E+07	p16
1,5	25%	59%	-	1,0E+08	p12
2	33%	43%	-	>1,0E+08	p4
2,5	42%	38%	-	>1,0E+08	p18

b) Pd-Komplex + Propen bei T = 80 °C

Olefin Flow	Olefin zusatz	Metall-gehalt	Kohlenst.-gehalt	spez.-Widerstand	
0	0%	88%	4%	6,7E+03	p38
10	8%	74%	13%	2,7E+07	p28
20	17%	72%	19%	9,8E+07	p24
25	21%	58%	22%	>1,0E+08	p36
30	25%	48%	36%	>1,0E+08	p33
35	29%	32%	38%	>1,0E+08	p20

c) Pd-Komplex + Acrylnitril bei T = 120 °C

Olefin Flow	Olefin zusatz	Metall-gehalt	Kohlenst.-gehalt	spez.-Widerstand	
0	0%	94%	6%	4,3E+02	a17
10	8%	49%	24%	5,2E+07	a4
20	17%	47%	27%	9,1E+07	a11
30	25%	42%	30%	>1,0E+08	a6
50	42%	32%	39%	>1,0E+08	a16

Tabelle 5 : Zusammensetzung und spez.Widerstand der palladium-haltigen Polymerfilme in Abhängigkeit vom Olefinzusatz

Ergebnis:
In 5 Einzelversuchen wurde der Anteil des Propens am Gesamtfluß von 0 - 42 % variiert. Die abgeschiedenen Filme wiesen einen Metallgehalt von 75 - 38 % Palladium auf. (Abb.12 , Tab.5 (a)) Mit steigendem Polymeranteil änderte sich die Farbe der Filme von dunkelbraun bis transparent ockerfarben.
Die Abscheidung war ungleichmäßig. Am Rand der Abscheidungszone wurde ein farbloses, nahezu metallfreies Polymer abgeschieden.

b) ACP + Propen bei T = 80°C

Durch die Erhöhung des Gesamtflusses sollte eine gleichmäßigere Filmabscheidung erreicht werden. Gleichzeitig wurde auch die Substrattemperatur erhöht.

geänderte Abscheidungsbedingungen:

Organisches Monomer:	Propen (Fluß = 0 - 35 sccm)
Gesamtfluß:	120 sccm
Substrattemperatur:	80 °C
Reaktionsdauer:	30 min

Ergebnis

Durch den erhöhten Gasfluß konnten in einem einzelnen Versuch 4 Objektträger gleichförmig beschichtet werden.
Die Zudosierung von 0 - 29 % Olefin führte zu einer Änderung des Palladiumgehalts von 88 % bis 32 %. (Tab. 5 (b))
Zusätzlich wurde der Kohlenstoffgehalt der Filme bestimmt. Mit zunehmendem Propenzusatz steigt der C-Gehalt von 4 auf 38 %. Diese Werte sind unter der Annahme, daß außer Palladium und Wasserstoff keine weiteren Fremdatome in größerem Umfang im Film vorhanden sind, alle etwas zu niedrig. Hier könnte ein systematischer Fehler in der Analytik vorliegen.
Andererseits ist bekannt, daß plasmapolymerisierte Filme eine sehr reaktive Oberfläche besitzen. Es wäre also durchaus denk-

bar, daß Sauerstoff als Hydroxid oder als Ketogruppe an das Polymer gebunden ist. Vor der Kohlenstoff-Analyse waren die Filme einige Tage dem Luftsauerstoff ausgesetzt.
Die IR-Spektren von Filmen, welche auf KBr-Presslingen, NaCl-Einkristallen oder Si-Wafern abgeschieden wurden, zeigten nur zwei sehr schwache Banden bei 2920 cm^{-1} und bei 2850 cm^{-1} ($-CH_2-$, $-CH_3-$ Valenz-Schwingungen).

c) ACP + Acrylnitril bei T = 130° C

geänderte Abscheidungsparameter:

Organisches Monomer:	Acrylnitril (Fluß = 0 - 50 sccm)
Gesamtfluß:	120 sccm
Substrattemperatur:	130 °C
Reaktionsdauer:	25 - 30 min

Ergebnis

In dieser Serie von Experimenten wurde mit einem Olefinanteil von 0 - 42% gearbeitet. Das Aussehen der Filme änderte sich von grau metallisch bis bernsteinfarben. Der Metallgehalt sank dabei von 94 % auf 32 % (Tabelle 5 (c)).
Verglichen mit den anderen beiden Versuchsreihen ist hier die Abnahme des Palladiumanteils in den Filmen am deutlichsten ausgeprägt. Schon ein Zusatz von 8 % Acrylnitril in der Gasphase reicht aus, um den Metallgehalt unter 50 % abzusenken. (Abb. 12)
Aufgrund der Versuche zur Plasmapolymerisation (Kapitel 1.5.3), in denen für Acrylnitril eine hohe Abscheidungsrate gefunden wurde, war solch ein Ergebnis zu erwarten.

d) Zusammenfassung

Es ist also möglich, durch eine gezielte Zugabe von organischen Monomeren, Filme mit einem beliebigen Metall/Polymer-Verhältnis herzustellen. Die Zusammensetzung kann über die Substrat-

temperatur, über den Monomerfluß und natürlich durch die Art der eingesetzten organischen Verbindung kontrolliert werden. Diese Tatsache wurde in unserem Arbeitskreis später auch an anderen Metall-Polymerfilmen mit Sn, Co, Ni oder auch Au bestätigt [37].

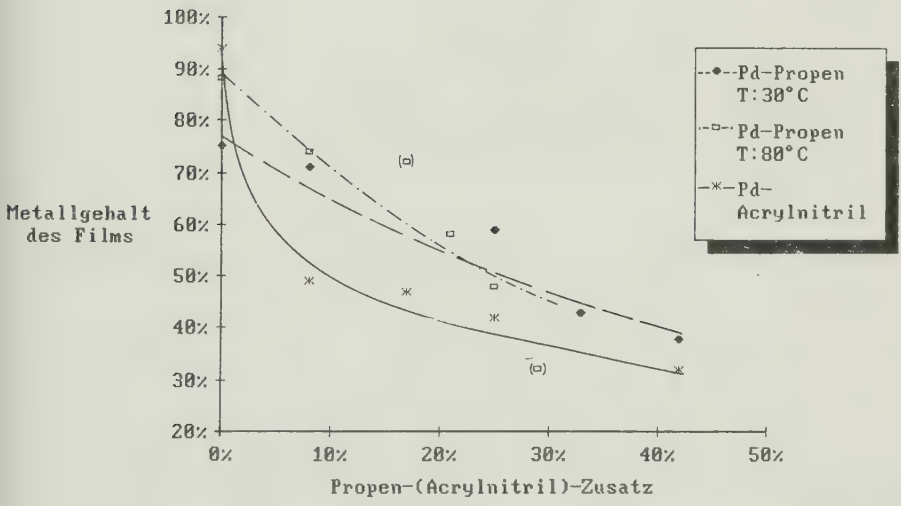
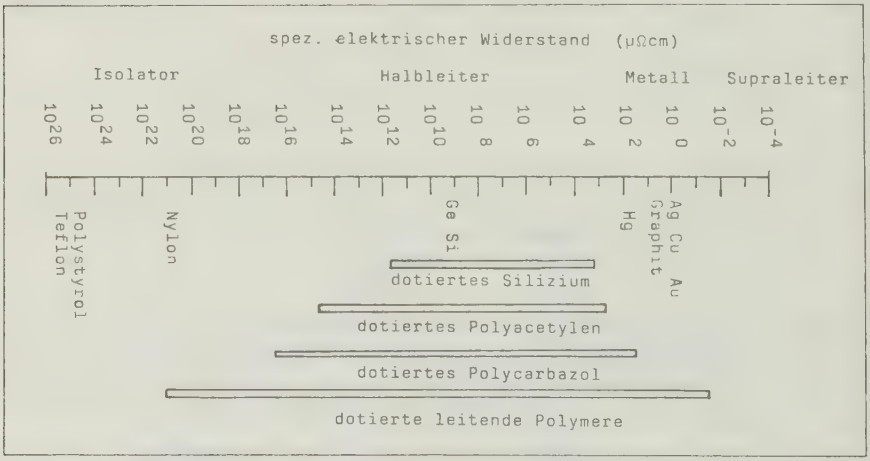


Abb. 12: Metallgehalt der Filme in Abhängigkeit vom Olefin-Zusatz

1.6 Elektrische Leitfähigkeit der Filme

Der spezifische Ohmsche Widerstand ist eine wichtige Stoffkonstante zur Charakterisierung dünner Filme. Die meisten festen Stoffe lassen sich nach ihrer Leitfähigkeit in drei Gruppen einteilen. In solche, die den elektrischen Strom gut leiten, wie fast alle Metalle und Graphit und in die Isolatoren, wie Keramik, Teflon usw.. Als dritte Gruppe gibt es noch die Halbleiter wie z.B. Germanium und Silizium.
Eine Ausnahme bilden die elektrisch leitenden Polymere. Diese Werkstoffe besitzen einen sehr weit gespannten Leitfähigkeitsbereich. (Tab. 6) [38]. Es handelt sich meist um bekannte Polymere, die einen Metallanteil von teilweise über 25 % aufweisen. Z.B. der spez. Widerstand von Polyacetylen, welches mit 10 % AsF_5 dotiert ist, beträgt nur noch etwa 10^3 µΩcm.



Tab .6 : Leitfähigkeitsbereich der Festkörper

Die im Plasma erzeugten palladiumhaltigen Polymerfilme (Tab.5) zeigen ähnliche elektrische Eigenschaften. Aus diesem Grund

wurde der Zusammenhang zwischen Metallgehalt und spez. Widerstand der Filme näher untersucht.

Die Meßmethode:
Der Schichtwiderstand der Proben wurde mit der Vierpunktmethode bestimmt. Bei bekannter Filmdicke kann daraus der spez. Ohmsche Widerstand berechnet werden.
Das Prinzip dieser Meßmethode ist in Abb.13 dargestellt [39].

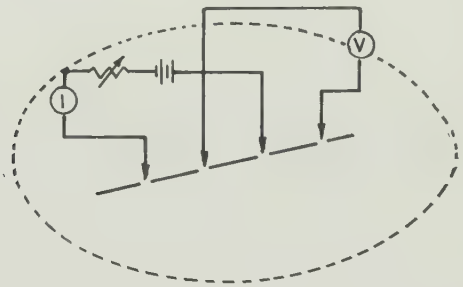


Abb.13 : Vierpunktmethode

Neben der hier dargestellten linearen Anordnung können die vier Wolframcarbid-Nadeln des Meßkopfes auch quadratisch angeordnet sein.

Für den Flächenwiderstand gilt: [40]

R_s linear = 4,532 • U/I U = Spannung (V)
R_s quadratisch = 9,06 • U/I I = Strom (A)

daraus ergibt sich der spez. Widerstand

$\rho = R_s \cdot d$ (Ωcm) d = Filmdicke (cm)

Mit Hilfe einer Konstantstromquelle wird ein Strom durch die

Probe geschickt und der Spannungsabfall mit einem Microvoltmeter gemessen.
Es ist darauf zu achten, daß die Filme eine Mindestdicke aufweisen. Sie muß größer sein, als die freie Weglänge der Leitungselektronen im Metall. Sonst kann es zur Reflexion an der Filmoberfläche kommen. Der spezifische Widerstand wächst dann deutlich an. In diesem Fall müssten die entsprechenden Theorien von Fuchs-Sondheimer [41] bzw. Mayadas-Shatzkes [42] angewendet werden.
Für aufgedampfte Palladiumfilme liegt diese Grenze bei 12,5 nm [43]. Darunter ist der spez. Widerstand von der Filmdicke abhängig.

Ergebnis:
Die reinen Metallfilme erreichen fast den spez. Widerstand des massiven Palladiums (ρ = 10,8 $\mu\Omega$cm) [44].
Gemessen wurden Werte bis 20 $\mu\Omega$cm. (Tab. 7).
Mit steigendem Polymergehalt wächst der spez. Widerstand stetig an (Abb. 14). Der Palladiumanteil ist in Atomprozenten angegeben! Eine Bestimmung hoher Widerstände ($>1 \cdot 10^8$ $\mu\Omega$cm) war experimentell nicht möglich. Trotzdem wird deutlich, daß mit diesen Metall/Polymerfilmen ein weitgespannter Bereich der Leitfähigkeitsskala abgedeckt wird. Mit der PECVD-Technik können, durch Variation der Abscheidungsparameter, Filme mit definiertem spez. Widerstand abgeschieden werden.
Es gibt mehrere Erklärungen für das Zustandekommen der Halbleitereigenschaften von Metall/Polymerfilmen. [38]

Hier handelt es sich wahrscheinlich um einen Polymerfilm, in den makroskopische Teilchen des Leiters eingebettet sind. Widersprüchlich ist aber die nahezu lineare Abnahme des Widerstandes mit zunehmender Metallkonzentration. Für derart zusammengesetzte Filme erwartet man, bei einer gewissen Schwellenkonzentration, einen sprunghaften Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit.

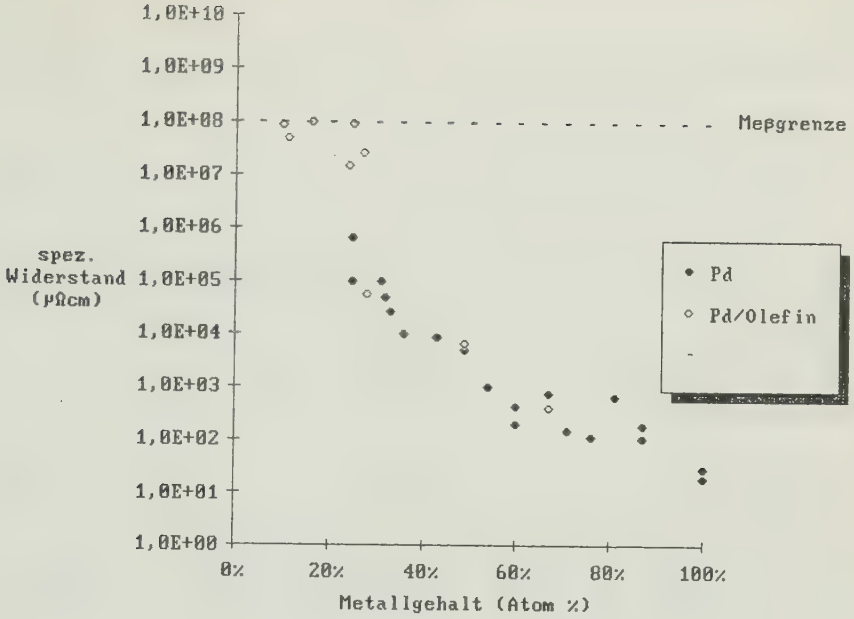


Abb. 14: Spez. Widerstand der Filme in Abhängigkeit vom Palladiumgehalt

Pd-Komplex Umsetzung			Pd-Komplex/Olefin Umsetzung		
Exp. Nr.	Metall-gehalt (Atom %)	spez. Widerstand (pΩcm)	Exp. Nr.	Metall-gehalt (Atom %)	spez. Widerstand (pΩcm)
39	23	6,7E+05	a11	10	9,1E+07
27	25	1,0E+05	a4	11	5,2E+07
20	28	5,9E+04	p12	16	1,0E+08
29	31	1,0E+05	p16	24	1,6E+07
24	32	5,2E+04	p24	25	9,8E+07
71	33	2,8E+04	p28	27	2,7E+07
21	36	1,0E+04	p7	28	5,8E+04
48	43	9,1E+03	p38	49	6,7E+03
31	49	5,0E+03	a17	67	4,3E+02
44	54	1,0E+03			
75	60	2,1E+02			
9	60	4,5E+02			
6	67	7,7E+02			
56	71	1,6E+02			
420	76	1,2E+02			
54	81	6,5E+02			
18	87	2,3E+02			
43	87	1,1E+02			
51	100	2,9E+01			
78	100	2,0E+01			

Tab.7 : Metallgehalt und spezifischer Widerstand der Palladium- und Pd/Polymerfilme

1.7 Nachbehandlung der Filme

1.7.1 Im Sauerstoff-Plasma

Organische Materialien können im O_2-Plasma durch Oxidation zu CO und CO_2 abgebaut werden. Man nennt dieses Verfahren Plasmaveraschen [45] oder, wegen der niedrigen Reaktionstemperaturen (meist unter 100 °C), auch Kaltveraschen. Es wird unter anderem in der Spurenanalytik zum Aufschluß von schwer zersetzbarem Probenmaterial wie z.B. PTFE oder Graphit eingesetzt [46].

Die unter milden Plasmabedingungen (geringe Leistung, niedrige Substrattemperatur) abgeschiedenen Pd-Filme enthalten noch polymere organische Reste, welche von der metallorg. Ausgangsverbindung stammen. Das Ziel des folgenden Versuchs war es nun, durch eine Nachbehandlung im Sauerstoffplasma den organischen Anteil aus den Filmen zu entfernen.

a) Nachbehandlung im Reinbergreaktor

Versuchsbedingungen:

Proben:	Pd/Polymerfilme aus vorangegangenen Abscheidungsexperimenten
Reaktivgas:	O_2 (Fluß = 15 sccm)
Inertgas:	Argon (5 sccm)
Substrattemperatur:	120 °C
Leistungsdichte:	0,15 W/cm^2 (DC)
Druck:	20 Pa
Reaktionsdauer:	45 min

Ergebnis: Durch die Behandlung wurde das Aussehen der Filme nicht verändert. Es konnte auch keine merkliche Gewichtsabnahme festgestellt werden.

b) Nachbehandlung im Cf-Reaktor

Es handelt sich bei diesem Plasmareaktor um eine UHV-Apparatur, in der die Proben bis zu einer Temperatur von 500 °C getempert werden können. (Beschreibung siehe Exp.Teil)

geänderte Versuchsbedingungen:

Reaktivgas:	O_2 (Fluß = 20 sccm)
Inertgas:	Argon (5 sccm)
Substrattemperatur:	470 °C
Leistungsdichte:	0,3 W/cm^2 (DC)
Druck:	11 Pa
Reaktionsdauer:	50 min

Ergebnis: (siehe Tab.8)
Die Filme haben nach der Behandlung mit Ausnahme des Polymerfilms (a22) ein metallisches Aussehen. Ihr Metallgehalt erhöhte sich auf Werte über 90% und der Kohlenstoffgehalt ging fast auf Null zurück. Entsprechend stieg die Leitfähigkeit der Filme.
Bei allen Proben konnte eine deutliche Gewichtsabnahme festgestellt werden. Beim reinen Polymerfilm betrug sie 63 %. Eine längere Reaktionszeit hätte zur vollständigen Abtragung des 300 nm dicken Films geführt.
Offensichtlich hängt die Oxidationsrate des organischen Materials stark von der Oberflächentemperatur ab. Im Cf-Reaktor betrug die Elektrodentemperatur 470 °C, im Reinbergreaktor, wo keine merkliche Gewichtsabnahme festgestellt wurde, dagegen nur 120°C.
Es konnte keine Palladiumoxidbildung festgestellt werden. Dies ist erstaunlich, da die Plasmaoxidation [47] bei vielen Metallen gelingt. Weiter ist bekannt, daß Palladium beim Tempern (400 - 500 °C) in einer Sauerstoff-Atmosphäre oberflächlich PdO bildet [48].
Möglicherweise wird das im Plasma gebildete Oxid durch vorhandenes CO oder durch Kohlenstoff sofort wieder reduziert.

Argon-Plasma					
Versuch Nr.	46	a10	a6	a16	a22
Probe	a,b	a,b,c,d,e	a,b,c,d	a,b,c,d	a,b
Subst.Temp.	120°C	120°C	120°C	120°C	120°C
Metallgehalt	84%	47%	42%	32%	0%
C-Gehalt	-	27%	30%	39%	63%
el.Widerstand (μΩcm)	2,8E+03	9,1E+07	>1,0E+08	>1,0E+08	>1,0E+08
Sauerstoff-Plasma					
Probe	b	c,d,e	c,d	-	b
Subst.Temp.	470°C	470°C	470°C	-	470°C
Gewichtsabn.	12%	40%	58%	-	69%
Metallgehalt	94%	96%	91%	-	-
C-Gehalt	-	1%	2%	-	-
el.Widerstand (μΩcm)	4,6E+01	8,3E+01	1,8E+02	-	>1,0E+08
Wasserstoff-Plasma					
Probe	-	e	-	c,d	b
Subst.Temp.	-	500°C	-	500°C	500°C
Gewichtsabn.	-	1%	-	19%	8%
Metallgehalt	-	97%	-	39%	-
C-Gehalt	-	-	-	24%	-
el.Widerstand (μΩcm)		50	-	>1,0E+08	>1,0E+08

Tab. 8 : Nachbehandlung im Sauerstoff- bzw. Wasserstoff-Plasma

1.7.2 Im Wasserstoffplasma

Dieselben Proben wurden einer weiteren Nachbehandlung im H_2-Plasma unterzogen.

Versuchsbedingungen:

Cf-Reaktor	
Reaktivgas:	H_2 (Fluß = 12 sccm)
Inertgas:	Argon (5 sccm)
Substrattemperatur:	500 °C
Leistungsdichte:	0,3 W/cm^2 (DC)
Druck:	8 Pa
Reaktionsdauer:	30 min

Ergebnis: (Tab.8)

Durch die Behandlung im H_2-Plasma verändern sich die Filme nur unwesentlich. Die Probe (a10 e), die bereits dem O_2-Plasma ausgesetzt war, weist eine leichte Verbesserung der Leitfähigkeit auf. Die Proben (a16 c und d) wurden nur im H_2-Plasma nachbehandelt. Sie haben einen Kohlenstoffanteil von 24 % und einen hohen spez. Widerstand, welcher über der oberen Meßgrenze liegt.
Das Ergebnis zeigt darüber hinaus, daß Tempern auf 500°C allein nicht ausreicht, um die organischen Verunreinigungen in den Filmen effektiv zu beseitigen.
Zusammenfassend kann gesagt werden, daß eine deutliche Verminderung des Polymeranteils nur durch ein Sauerstoff-Plasma möglich ist. Eine zusätzliche Behandlung im Wasserstoff-Plasma führt nur zu einer geringfügigen Erhöhung der Leitfähigkeit.

1.8 Palladiumoxid-Filme

Das Edelmetall Palladium besitzt eine sehr geringe Affinität zum Sauerstoff. Die Oxidation gelingt deshalb im allgemeinen erst bei Temperaturen über 400 °C [48]. Feinst verteiltes Palladium kann jedoch unter erhöhtem Druck (6-10 kPa O_2) bereits bei einer Temperatur von 300 °C zu PdO umgewandelt werden [49]. Andere Oxide wie PdO_2 oder Pd_2O_3 [48,49] sind relativ unbeständig. Sie zersetzen sich bei 200 °C bzw. 0 °C zum Monooxid.

1.8.1 Abscheidung im Sauerstoffplasma

PECVD ist eine gebräuchliche Methode zur Herstellung dünner Oxid-Filme [50]. So werden z.B. durch die Umsetzung von $TiCl_4$ oder Titanisopropylat mit O_2 transparente und chemisch äußerst stabile TiO_2-Schichten hergestellt. Ebenso werden SiO_2-Filme häufig im Plasma abgeschieden. Für diesen Prozeß wird in der Regel kein O_2 verwendet, da es zu reaktiv ist und mit dem eingesetzten SiH_4 zu unerwünschten homogenen Gasphasenreaktionen führt. Man nimmt deshalb meistens N_2O.
Über die Abscheidung von PdO-Filmen im Plasma wurde bislang noch nicht berichtet.

Versuchsbeschreibung:

Die Experimente wurden im Reinbergreaktor durchgeführt.
Abscheidungsbedingungen:

Substrat:	Glas-Objektträger
Metallorg. Monomer:	ACP
Reaktivgas :	O_2 (100 sccm)
Inertgas :	Ar (5 sccm)
Substrattemperatur:	130 °C
Leistungsdichte :	0,2 W/cm^2 (RF)
Druck :	25 Pa
Reaktionsdauer :	60 min

Ergebnis:

Auf dem Glassubstrat wurde ein transparenter, bernsteinfarbener Film mit einer Dicke von 110 nm abgeschieden. Er wies eine sehr gute Haftfestigkeit auf. Der Palladiumgehalt betrug 85%. Kohlenstoff konnte im Film nicht nachgewiesen werden. Die Werte deuten darauf hin, daß es sich um PdO (86.9 % Pd) handelt. Es konnte ein Dichte von 9,4 g/cm^3 ermittelt werden. Der theoretische Wert des Oxides liegt bei 8,7 g/cm^3.
Für den spez. Widerstand der Filme wurden Werte von $9 \cdot 10^3$ bis $6 \cdot 10^4$ $\mu\Omega cm$ ermittelt.
Der Oxidfilm ließ sich mit Wasserstoff schon bei Raumtemperatur sehr leicht reduzieren. Es entstand ein glänzender Metallspiegel mit einem Pd-Gehalt von 100 % und einen spez. Widerstand von 22 $\mu\Omega cm$. Man kann also durch eine Abscheidung im O_2-Plasma mit anschließender Reduktion (H_2-Plasma) sehr reine Metallfilme herstellen.

Bemerkung: Das reine Sauerstoff-Plasma brennt mit einer fahlgelblichen, kaum wahrnehmbaren Farbe. Schon geringste Spuren von Verunreinigungen verursachen eine Farbänderung. Stickstoff z.B. führt zu einem rot leuchtenden Plasma. Organische Verunreinigungen, die von den Wänden der Reaktionskammer desorbieren, sind an einer blauen Färbung erkennbar. Die Farbe des O_2-Reinigungs-Plasmas kann somit als Indikator für die Zusammensetzung der Gasphase dienen.

1.8.2 ESCA Untersuchung

ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) oder XPS (x-ray photoelectron spectrometry) ist, neben der AES (Auger electron spectroscopy), eine der wichtigsten Methoden zur Oberflächenanalyse [51]. Durch Röntgenstrahlung wird die Ausstrahlung von Photoelektronen angeregt. Die Energie dieser Elektronen ist charakteristisch für Zusammensetzung und chemischen Zustand der Probenoberfläche. Die Informationstiefe beträgt nur

0,5-5 nm. Geringste Spuren von Verunreinigungen können die Messung beeinflußen. Im Idealfall sollten Filmabscheidung und Messung im selben UHV-System durchgeführt werden. Diese Voraussetzung war bei der durchgeführten ESCA-Untersuchung nicht gegeben.

Es wurden drei verschiedene Proben (alle auf Glassubstraten) analysiert :

a) Ein Palladium-Film mit einem Polymeranteil von 19 %

b) Ein Palladiumoxid-Film wie er in (1.8.1) beschrieben wurde.

c) Ein im H_2-Plasma reduzierter Oxid-Film

Ergebnis: (siehe Tab.9)

Zur Interpretation wurde das Pd $3d_{5/2}$-Signal des Pd 3d-Dubletts herangezogen. Die Kompensierung des "charging effects" erfolgte über das C 1s-Signal, dessen Referenzbindungsenergie 284,6 eV beträgt [52].

Tab.9: $3d_{5/2}$-Bindungsenergien und FWHM-Werte des Palladiums in den abgeschiedenen Filmen.

	Bindungsenergie (eV)		FWHM (eV)
	Pd $3d_{3/2}$	Pd $3d_{5/2}$	
a) Pd/Polymer-Film	340,9	335,8	2,00
b) PdO-Film	341,4	336,2	1,75
c) Red. PdO-Film	340,45	335,2	1,9

a) Die $3d_{5/2}$-Bindungsenergie des Pd im Pd/Polymerfilm beträgt 335,8 eV.(siehe Abb.15) Sie liegt über der des reinen Metalls mit 335,2 eV [53].

b) Laut Tab. 10 handelt es sich bei der Oxidschicht eindeutig um PdO. PdO_2 hat eine $3d_{5/2}$-Bindungsenergie von nahezu 338 eV. Der abgeschiedene Film dagegen zeigt ein Signal bei 336,2 eV.

Der geringe FWHM (full width at half maximum) Wert von 1,75 eV deutet auf eine einheitliche Verbindung hin. Das O 1s-Signal konnte wegen des möglicherweise vorhandenen H_2O nicht eindeutig zugeordnet werden.

c) Für den reduzierten PdO-Film liegt eine exakte Übereinstimmung mit den Literaturdaten [53] des Palladiums vor. Die dort angegebene Differenz ($Pd3d_{3/2}$-$Pd3d_{5/2}$) = 5,25 eV konnte bestätigt werden. Es handelt sich also um einen reinen Metallfilm.

Tab.10: $3d_{5/2}$-Bindungsenergien des Palladiums und dessen gängigsten Verbindungen.[53]

Palladium, Pd

COMPOUND	$3d_{5/2}$ BINDING ENERGY, eV (330 – 335 – 340)	REF.
Pd		Φ
Pd		KBM
PdO		KGW
PdI_2		KBM
$[Pd(C_3H_5)Br]_2$		NZM
$Pd(C_3H_5)(PPh_3)Cl$		NZM
$[Pd(C_3H_5)Cl]_2$		NZM
$PdBr_2$		KBM
K_2PdBr_4		NZM
K_2PdBr_4		KBM
$Pd_2(PBu_3)_2Cl_4$		CAB
$PdCl_2$		KBM
$PdCl_2$		NZM
$Pd(PPh_3)_2Br_2$		NZM
PdO_2		KGW
$Pd(PPh_3)_2Cl_2$		KBM
$Pd(PPh_3)_2Cl_2$		BNS
$Pd(PPh_3)_2CO_3$		NZM
$Pd(C_5H_5N)_2Cl_2$		NZM
$Pd(NH_3)_2Br_2$		NZM
$Pd(NH_3)_2Cl_2$		NZM
$Pd(PPh_3)_2(CN)_2$		KBM
K_2PdCl_4		KBM
K_2PdCl_4		NZM
$Pd[P(OPh)_3]_2Br_2$		NZM
$Pd(NH_3)_4Cl_2$		NZM
$Pd(OAc)_2$		NZM
$Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$		NZM
$K_2Pd(NO_2)_4$		NZM
$K_2Pd(NO_2)_4$		KBM
$K_2Pd(CN)_4$		NZM
$K_2Pd(CN)_4$		KBM
$Pd(CN)_2$		KBM
K_2PdCl_6		NZM
K_2PdCl_6		KBM

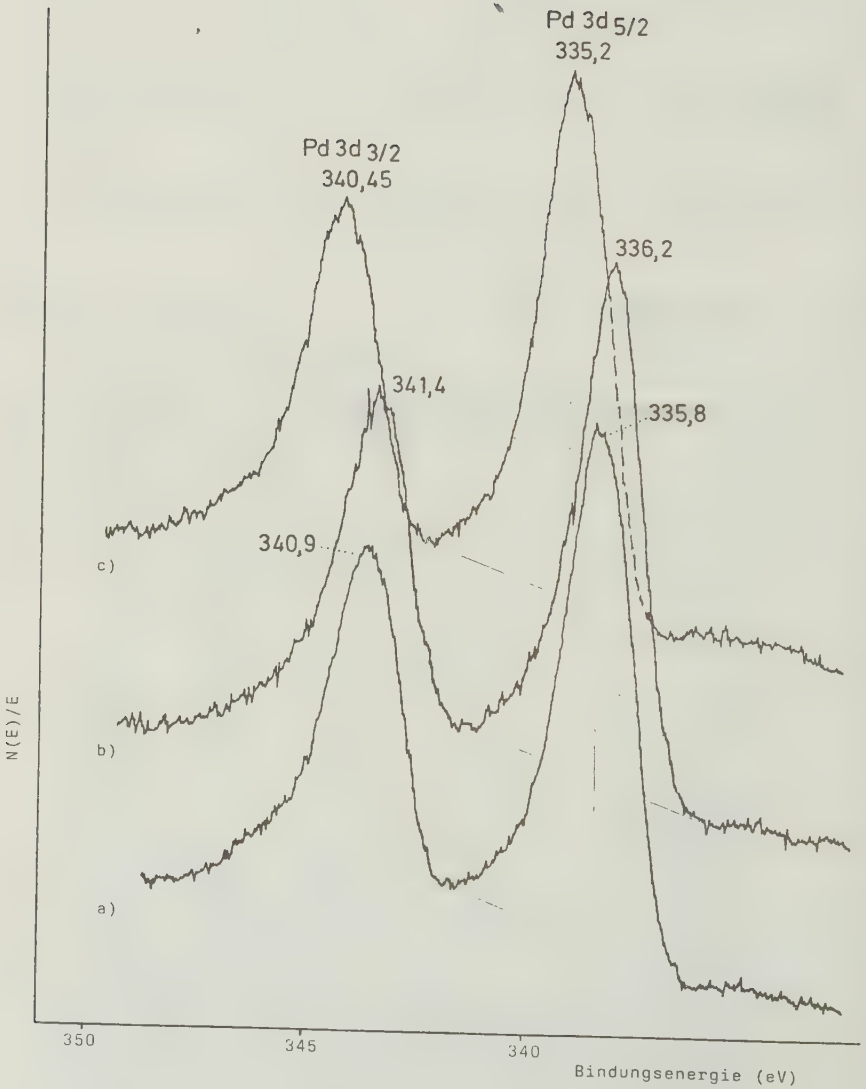


Abb.15: Pd 3d Photoelektronen Spektren

1.9 Praktische Anwendungen

In Zusammenarbeit mit der Firma Schering/Berlin Abteilung Galvanotechnik sollten neue Verfahren zur Metallisierung von Nichtleitern entwickelt werden. Im Rahmen dieses Projektes wurden mehrere Patente angemeldet:

1. Herstellung metallischer Strukturen auf Nichtleitern [54)]
2. Herstellung metallischer Strukturen auf anorganischen Nichtleitern [55)]
3. Verfahren zum haftfesten Galvanisieren von keramischen Materialien [56)]
4. Herstellung von Polymer-Metallverbindungen durch Abscheidung in Glimmentladungszonen [57)]

1.9.1 Plasma Bekeimung

Zur naßchemischen Herstellung von Kupferschichten auf Nichtleitern sind folgende Behandlungsschritte erforderlich.
1. Durch ein Tensidbad wird die Oberfläche gereinigt und die Benetzbarkeit erhöht.
2. In einer Palladiumchloridlösung werden Keime aufgebracht.
3. Die Keime werden in einem Reduktionsbad zu elementarem Pd reduziert.
4. Durch diese Edelmetallkeime ist nun eine chemische Vorverkupferung möglich.
5. Die dünne Kupferschicht wird anschließend elektrolytisch verstärkt.

Die Arbeitsschritte 1-3 können durch einen Plasmaprozeß ersetzt werden:
Das Substrat wird im Argonplasma gereinigt. Durch den Zusatz von geringen Mengen ACP können Palladiumkeime aufgebracht

werden. Die erforderliche Bekeimungsdauer beträgt, je nach Gasführung, wenige Sekunden bis zu einigen Minuten. Mit Hilfe von Masken können bereits bei der Bekeimung Strukturen festgelegt werden, so daß anschließend selektiv verkupfert werden kann. Mit LCVD-Techniken wurden bereits ähnliche Pd-Bekeimungen durchgeführt [58].

1.9.2 Verbesserung der Haftfestigkeit von Kupfer auf Polyimid

Die Untersuchung wurde an Polyimidfolien und an mit flüssigem Polyimid beschichteten Keramiksubstraten durchgeführt. Mit den herkömmlichen naßchemischen Verfahren war keine gleichmäßige Verkupferung möglich.

Versuchsdurchführung:

Die Substrate wurden mit einer Aluminiumschablone abgedeckt und einer Plasmabehandlung unterzogen, welche aus einer Reinigungs- und Aufrauhungsphase und einer Bekeimungsphase bestand. Auf diese Weise konnten 2 mm breite Streifen erzeugt werden, die anschließend selektiv verkupfert wurden. In einem Schältest wurden die Kupferbahnen abgezogen und die Haftfestigkeit ermittelt.

Ergebnis:

Zur Oberflächenbehandlung des Polyimids eignen sich untenstehende Plasmaverfahren. Sie erhöhen die Haftfestigkeit des Polyimid-Kupferverbundes auf über 200 p. Somit war ein Ablösen der 2mm breiten Kupferstreifen beim Schältest ohne Zerstörung der Polyimidfolie nicht mehr möglich. (Abb.16) Unbehandelte Proben wiesen, wenn sich die Kupferschicht nicht schon vorher abgelöst hatte, eine Haftfestigkeit auf, die unter 1 p lag.

Methode 1 — Reaktor: Plasmalab 80 (Depositionskammer)

a) Argon-Vorbehandlung	:	Dauer	t = 5 min
		Rf-Leistung	P = 250 W
		Elektrodentemp.	T = 250°C
		Druck	p = 26 Pa
		Fluß	F = 100 sccm
b) Palladium Bekeimung	:	Dauer	t = 5 min
		Rf-Leistung	P = 270 W
		Elektrodentemp.	T = 250°C
		Druck	p = 26 Pa
		Fluß (Ar)	F = 20 sccm
		(O_2)	F = 80 sccm

Methode 2 — Reaktor: Plasmalab 80 (RIE-Kammer)

a) Argon Vorbehandlung	:	Dauer	t = 5 min
		Rf-Leistung	P = 100 W
		Selfbias	U = 450 V
		Elektrodentemp.	T = 25°C
		Druck	p = 16 Pa
		Fluß	F = 100 sccm
b) Palladium Bekeimung	:	Dauer	t = 10 min
		Rf-Leistung	P = 20 W
		Selfbias	U = 180 V
		Elektrodentemp.	T = 25°C
		Druck	p = 17 Pa
		Fluß (Ar)	F = 100 sccm

Bemerkungen: Bei Methode 2 ist das Substrat, aufgrund des "self bias", einem verstärkten Ionenbombardement ausgesetzt. Auf ein zusätzliches Aufheizen der Proben kann verzichtet werden.

Über die tatsächlich erforderlichen Behandlungszeiten kann noch keine endgültige Aussage gemacht werden. Die reine Bekeimungsdauer kann z.B. durch eine Erhöhung des ACP-Partialflusses (Heizen des ACP-Vorratsgefäßes) auf 1 min reduziert werden. Aufgrund dieser erhöhten Abscheidungsrate ist die Aufbringung der Pd-Keime bei höherer Leistung möglich. Reinigung und Bekeimung könnten dann gleichzeitig in einem Arbeitsschritt durchgeführt werden.

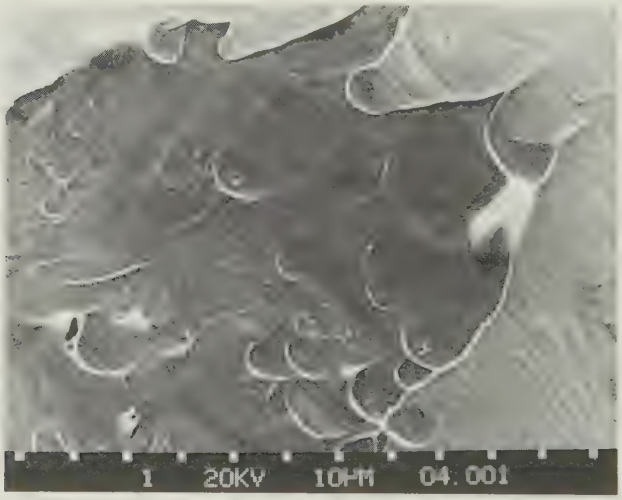


Abb.16: REM-Aufnahme einer plasmabehandelten Polyimidprobe nach dem Abriß des Kupferstreifens.

1.9.3 Haftfestigkeit von Kupfer auf Al_2O_3-Keramik

Die im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Plasma-Konditionierung führt bei Keramiksubstraten nur zu einer geringfügigen Verbesserung der Haftung. Es wurde deshalb nach anderen Möglichkeiten gesucht.

Für bekannte Verfahren aus der Dickschichttechnik oder die "direkt bonding" Methode, welche gute Haftfestigkeiten aufweisen, sind aber sehr hohe Temperaturen um 1100 °C erforderlich. Man nimmt an, daß die Ausbildung einer $CuAl_2O_4$-Zwischenschicht [59] für die gute Haftung verantwortlich ist.

In einigen Vorversuchen wurden mit einer Aufdampfanlage dünne Metall- oder Metalloxidfilme von Co, Cu und Ni auf Al_2O_3 aufgebracht und in einem Simon Müller-Ofen 6 Stunden bei Temperaturen um 1000 °C getempert. Die intensive Verfärbung der Al_2O_3-Plättchen deutete auf eine Spinellbildung hin [60].
Es müßte nun untersucht werden, ob dürch ein geeignetes plasmachemisches Verfahren die Oxidfilme abgeschieden und eine spinellartige Zwischenschicht aufgebaut werden kann. Dies wäre vielleicht eine Möglichkeit, die hohen Reaktionstemperaturen zu senken.
Da dieses Problem nicht unmittelbar mit dem Thema dieser Arbeit (PECVD von Edelmetallen) zusammenhängt, wurden keine weiteren Versuche durchgeführt.

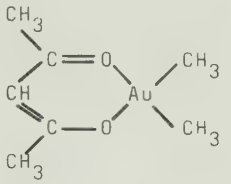
2. Goldfilme

Üblicherweise werden dünne Goldschichten durch Elektrolyse oder mit physikalischen Abscheidungsmethoden, wie sie im allgemeinen Teil beschrieben wurden, hergestellt. Durch Ionenplatieren können beispielsweise optische Gläser und Spiegel besonders haftfest mit Gold beschichtet werden [61]. Handelt es sich aber um nicht ebene Substrate, tritt bei diesen Techniken immer das Problem des Schattenwurfes auf. In solchen Fällen sind CVD-Prozeße besser geeignet. Mit ihnen ist es sogar möglich, die Innenwände enger Röhren gleichmäßig zu beschichten.[16] Als Ausgangsverbindungen werden Chloride und Chlor-Phosphin-Komplexe des Goldes eingesetzt. Wegen der thermischen Belastung des Substrats ist das Verfahren für viele Anwendungen ungeeignet.
Eine andere Methode, über die in jüngster Zeit viel publiziert wurde, ist LCVD aus $Me_2Au(acac)$.[62,20-1]. Mit der pyrolytischen "direkt writing" Laser-Technik können Gold-Mikrostrukturen hergestellt werden. Die photolytische Abscheidung von reinen, kohlenstoffreien Goldfilmen ist noch nicht gelungen.
In den folgenden Kapiteln soll die Möglichkeit einer Goldabscheidung mittels PECVD untersucht werden.

2.1 Die metallorganische Ausgangsverbindung: Dimethyl(pentan-2,4-dionato)Gold (DMAG)

Die meisten metallorganischen Verbindungen des Goldes sind unter Normalbedingungen instabil. Eine Ausnahme bilden die Acetylacetonate. Diese Chelatkomplexe sind zudem extrem flüchtig, was sie für MOCVD-Prozesse interessant macht. Die thermische

Gasphasenabscheidung reiner Metallfilme aus Acetylacetonaten ist z.B. vom Cu, Pd, Pt, Ni und Co bekannt [16]. $Cu(acac)_2$ [63] und $Co(acac)_2$ [64] konnten auch im Plasma erfolgreich umgesetzt werden.



$C_7H_{13}O_2Au$

Abb. 17: Metallorganische Ausgangsverbindung DMAG

$Me_2Au(acac)$ hat einen Dampfdruck von 1,2 Pa und ist bei Raumtemperatur stabil. Die Verbindung liegt als, O-gebundener zweizähniger Chelatkomplex vor. Die C-gebundene Enolstruktur tritt nur dann auf, wenn zusätzlich ein voluminöser Ligand (z.B. Tricyclohexylphosphin) vorhanden ist [65]. Gold bevorzugt eine 4-fach koordinierte, quadratisch planare Anordnung.

Trifluor- und Hexafluoracetylacetonate des Goldes sind noch flüchtiger als DMAG und würden sich als Ausgangsverbindungen eignen. Leider wird durch den hohen Dampfdruck auch ihre Isolierung erschwert bzw. unmöglich gemacht [65].

2.2 Vorversuche

Sämtliche Versuche wurden im Industriereaktor (Plasmalab 80) durchgeführt.
Die anfänglich produzierten Filme waren, bei einer Abscheidungsdauer von 60 min, noch sehr dünn. Ihr Dicke, die über das Gewicht ermittelt wurde, lag meist unter 10 nm. Es waren transparente Filme, welche in Transmission blau und in Reflexion rötlich aussahen.
Weiterhin fiel auf, daß die räumliche Ausdehnung der Abschei-

dungszone von der eingestrahlten Leistung abhängt. Bei geringen Senderleistungen (20 - 60 W) wurde eine kreisförmige Fläche mit einem Durchmesser von 12 cm beschichtet. Bei höherer Energie (100 W) ging der Durchmesser auf 8 cm zurück.
Dies alles deutete auf einen zu geringen Partialfluß der Ausgangsverbindung hin. In den darauffolgenden Versuchen wurde deshalb das Vorratsgefäß, in dem sich die Ausgangsverbindung befindet, auf 40 °C erwärmt. Die Abscheidungsrate konnte dadurch auf ungefähr 1 nm/min erhöht werden und die Filme hatten immer ein metallisches Aussehen
Die Abscheidungszone war nun auch bei höheren Leistungen stets größer als 130 cm^2.

Für die Goldabscheidung im Plasmalab 80 wurden folgende geeignete Abscheidungsparameter ermittelt :

Trägergas:	Argon (100 - 200 sccm)
Monomer:	DMAG Einwaage: 0,1 g (Vorlage beheizt: 40 °C)
Druck:	p = 23 - 30 Pa
Leistung:	P = 0,1 - 0,4 W/cm^2
Subst.Temp.:	T > 50 °C

2.3 Metallfilme

2.3.1 Einfluß der Leistung auf die Filmzusammensetzung

Versuchsbeschreibung
Als Substrate dienten Glas-Objektträger mit 2 daraufliegenden Deckgläschen (26 x 21 mm). Die beschichteten Deckgläschen wurden zur Elementaranalyse und die Objektträger zur Schichtdickenmessung und Leitfähigkeitsbestimmung benutzt. Nach einem Ar/O_2-Reinigungsplasma (Dauer: 10 min) wurde der Ausgangskomplex mit einem Argonstrom durch die obere Elektrode in den Reaktor geleitet und im Plasma zersetzt. Die Substrate lagen im Zentrum der unteren thermostatisierten Elektrode. In 5 Einzelexperimenten wurde die RF-Leistung von 10 - 150 W variiert. Bei

einem Elektrodendurchmesser von 24 cm entspricht dies einer Leistungsdichte von 0,02 - 0,33 W/cm^2.
Für sämtliche Versuche dieser Reihe wurden folgende Parameter konstant gehalten:

Reaktor: Plasmalab 80 (Deposition chamber)
Trägergas: Argon (150 sccm)
Monomer: DMAG Einwaage: 0,1 g (Vorlage beheizt: 40 °C)
Druck: p = 25 Pa
Subst.Temp.: T = 25 °C
Vers.Dauer : t = 60 min

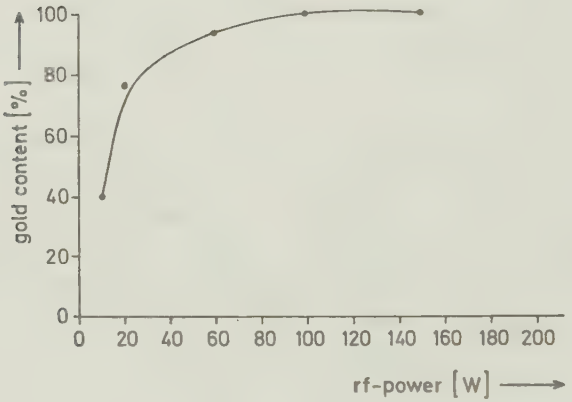
Ergebnis:

Exp. Nr.	Leistung W	Abscheidungsrate nm/min	Goldgehalt Massen %	Goldgehalt Atom %	spez. Widerstand µΩcm
32	10	1,7	91	40	1,1E+06
20	20	0,9	98	77	1,9E+03
17	60	0,7	99	94	6,0E+01
170	100	0,8	100	100	1,5E+01
18	150	0,7	100	100	9,5E+00

Tab. 11: Einfluß der RF-Leistung auf die Abscheidungsrate und die Filmeigenschaften

Die abgeschiedenen Goldfilme hatten eine Dicke von etwa 50 nm. Eine Ausnahme stellte der bei geringster Leistung hergestellte Film dar. Er war mit 100 nm doppelt so dick. In Tabelle 11 sind die berechneten Abscheidungsraten aufgeführt.
Der Metallgehalt der Filme steigt mit zunehmender Leistung von

91 % bei 10 W auf 100 % bei 100 W. Eine weitere Erhöhung der Energie bleibt laut Elementaranalyse ohne Einfluß auf die Filmzusammensetzung. Die Widerstandsmessungen zeigten aber, daß der bei 150 W abgeschiedene Film eine etwas höhere Leitfähigkeit besitzt.



Ab.17: Goldgehalt der Filme in Abhängigkeit von der Leistung

Gibt man die Filmzusammensetzung in Atomprozenten an, so ist der Einfluß der Leistung deutlicher erkennbar. Bei 10 W beträgt der Goldanteil im Film demnach nur 40 % (Abb. 17). Dies erklärt auch die erhöhte Wachstumsrate dieses Films. Sie ist auf die vermehrte Polymerabscheidung zurückzuführen.
Mit steigender Energiedichte nimmt die Desorptionsrate der organischen Fragmente zu und damit werden weniger "Verunreinigungen" in den Goldfilm eingebaut.
Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß für die Abscheidung reiner Goldfilme bei Raumtemperatur eine gewisse Mindestenergie erforderlich ist. Sie liegt bei den gewählten Bedingungen bei 0,2 W/cm^2.

2.3.2 Einfluß der Substrattemperatur

In Tab. 12 sind 3 vergleichbare Experimente zusammengefaßt, in denen nur die Substrattemperatur variiert wurde. Folgende Abscheidungsbedingungen blieben konstant:

Reaktor: Plasmalab 80 (Deposition chamber)
Trägergas: Argon (150 sccm)
Monomer: DMAG Einwaage: 0,1 g (Vorlage beheizt: 40 °C)
Druck: p = 25 Pa
Leistung: P = 0,13 W/cm^2 (60 W)

Eine Erhöhung der Substrattemperatur von 20 bis 200 °C führt zu keiner signifikanten Änderung des Metallgehalts. Lediglich die Leitfähigkeit der Filme nimmt zu. Bei einer Substrattemperatur von 100 °C wird ein spez. Widerstand von 4,3 µΩcm gemessen. Ein Zeichen dafür, daß es sich um einen sehr reinen Goldfilm handeln muß. Er erreicht fast den spez. Widerstand des massiven Metalls, der mit 2,44 µΩcm angegeben wird [44].

Exp. Nr.	Substrattemp. (°C)	Abscheidungsrate (nm/min)	Goldgehalt (Massen %)	spez. Widerstand (µΩcm)
17	25	0,7	99	60
11	100	0,6	100	4,3
23	200	0,6	100	6,6

Tab. 12: Einfluß der Substrattemperatur auf die Goldabscheidung

2.3.3 Einfluß des DMAG-Partialdrucks

Durch Erwärmen des Vorratsgefäßes kann der Partialdruck der metallorganischen Verbindung erhöht werden. Dies bedingt einen größeren Monomerfluß, was wiederum zu einem Anstieg der Filmwachstumsrate führt. Dieser Sachverhalt konnte im Experiment bestätigt werden.
Die Vorversuche wurden ohne Heizung der Vorlage durchgeführt. Dabei betrug die durchschnittliche Abscheidungsrate etwa 0,1 nm/min. In den meisten anderen Experimenten war das Vorratsgefäß auf 40 °C thermostatisiert und die Wachstumsrate der Goldfilme lag bei 0,6 - 1 nm/min. In zwei Versuchen wurde das DMAG auf 60 °C erwärmt. Die Abscheidungsrate stieg dabei auf 2,5 nm/min.
Verglichen mit den Änderungen, die durch Variation der Substrattemperatur oder der Leistungsdichte erreicht wurden, ist hier ein deutlicher Anstieg der Abscheidungsrate erkennbar.

2.3.4 Struktur der Filme

Gold tritt normalerweise nur in kristalliner Form auf, da dies der energetisch günstigste Zustand ist. Um zu einer amorphen Modifikation zu gelangen, müßte das Element bei sehr tiefen Temperaturen (unter 4 K) abgeschieden werden [66]. Selbst dann wären noch zusätzliche, stabilisierend wirkende Faktoren, wie Substratwechselwirkungen oder eine geeignete Kontamination nötig.
Amorphe Modifikationen findet man im allgemeinen nur bei Elementen, die zur Polymorphie neigen, z.B. Schwefel oder Phosphor. Die Abscheidung amorpher Metallfilme beschränkt sich im wesentlichen auf Silizium und Germanium, die bei Abscheidungstemperaturen unter 670 K erhalten werden. Bei anderen Metallen wie z.B. Eisen oder Nickel gelingt dies nur bei Temperaturen unter 77 K.
Zur Klärung des strukturellen Aufbaus der im Plasma abgeschiedenen Goldfilme wurde eine Elektronenbeugungsanalyse durchge-

führt. Dazu mußten geeignete Proben hergestellt werden:
Auf einem frisch gespaltenen NaCl-Einkristall (10 x 7 mm) wurde ein dünner Goldfilm abgeschieden (Exp.23). Nach der Beschichtung wurde das Kochsalzsubstrat im Wasser aufgelöst. Zurück blieb ein blau-violetter Goldfilm, der mit einem Kupfernetzscheibchen von der Wasseroberfläche abgehoben werden konnte. Nach dem Trocknen haftete der Film fest auf dem Netzträger und konnte analysiert werden.

Ergebnis:

Das Beugungsdiagramm zeigte scharfe, gleichmäßig dicke Ringe. Dies ist ein typisches Beugungsmuster für polykristalline Strukturen. Wären die Kristallite in einer Vorzugsrichtung orientiert, würden sich die Debey-Scherer-Ringe in sichelförmige Reflexe auflösen.
Anhand des Beugungsbildes kann der strukturelle Aufbau dünner Filme also sehr einfach überprüft werden.
Bei amorphen Filmen erhält man kein Beugungsbild. Ein polykristalliner Film erzeugt geschlossene Ringe; handelt es sich um epitaxile Schichten, so treten einzelne punkt- oder strichförmige Reflexe auf.
Die Indizierung der Beugungsringe und der Vergleich mit der ASTM-Datei zeigten eine gute Übereinstimmung, lediglich die ermittelte Gitterkonstante a_0 = 0,405 nm wich vom Literaturwert (Gold: a_0 = 0,40786 nm) ab. Weitere Recherchen führten aber zu dem Ergebnis, daß die bislang gefundenen Gitterkonstanten für dünne Goldfilme allgemein stark streuen. Es wurde von Werten zwischen 0,3984 - 0,4187 nm berichtet [67].
Aus der Breite der Beugungsringe wurde eine Kristallitgröße von 20 - 30 nm ermittelt [68]. Dies kann natürlich nur eine grobe Abschätzung sein. Zur genauen Bestimmung wäre eine TEM (Transmission-Elektronenmikroskopie)-Aufnahme nötig gewesen, dies war aber aus apparativen Gründen nicht möglich.

Die Ergebnisse können am besten durch das in Abb. 18 dargestellte Filmwachstumsmodell erklärt werden. Es handelt sich um eine Variante des erweiterten Strukturzonenmodells von Movchan und Demchishin [5].

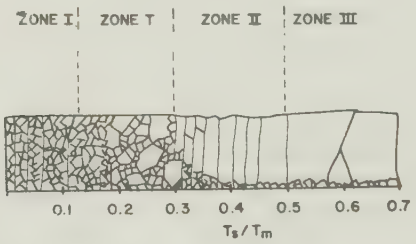


Abb. 18 Strukturzonenmodell [69].
(Ts = Substrattemperatur, Tm = Schmelzpunkt des abgeschiedenen Metalls), Filmdicke = 100 nm

Im Modell werden vier, von der Abscheidungstemperatur bzw. vom Ionenbombardement abhängige, Zonen unterschieden. Zone 1 und Zone T beschreiben den Bereich $Ts/Tm < 0,3$, der auch für die im Plasma abgeschiedenen Goldfilme zutrifft. Die Polykristallinität wird durch die große Anzahl von Kristallisationskeimen bedingt. Diese erhöhte Keimbildung wiederum ist auf niedrige Abscheidungstemperaturen und den Einfluß des Ionenbombardements zurückzuführen.
Mit steigender Substrattemperatur würde sich laut Modell eine Kolumnarstruktur (Zone 2) oder bei $Ts/Tm > 0,5$ eine Struktur mit equiaxialer Körnung ausbilden.
An gesputterten Goldschichten konnte bei Temperaturen über 300 °C ein epitaxiales Wachstum beobachtet werden.[70]

2.4 Goldoxid-Filme

Goldoxide

Es sind keine stabilen Gold(I)-oxide bekannt.
Durch Entwässern von $Au(OH)_3$ kann Au_2O_3 isoliert werden [71]. Diese hydratisierte Form des Gold(III)-oxids zersetzt sich aber bei Temperaturen über 150 °C zu Au und O_2. Eine vollständige Entwässerung war deshalb lange nicht möglich. Die Darstellung von reinem Au_2O_3 gelang erst durch eine hydrothermale Behandlung (300 °C, $3 \cdot 10^8$ Pa, 2 Wochen) des $Au(OH)_3$ [72]. Die entstandene polykristalline Modifikation ist bis 300 °C stabil.

2.4.1 Abscheidung im Sauerstoff-Plasma

Bereits in den 30er Jahren wurde durch Kathodenzerstäubung von Gold in Sauerstoff oder O_2/O_3-Gemischen Oxidationsprodukte dargestellt, die angeblich geringe Mengen Au_2O_3 enthielten [73]. Netterfield [74] gelang es in einer ionenstrahlaktivierten Beschichtung Goldfilme mit einem Sauerstoffgehalt von 18 % herzustellen.
Folglich müsste es auch in einer Glimmentladung möglich sein, dünne Goldoxidschichten abzuscheiden.

Versuchsbeschreibung

Es handelt sich im Prinzip um die gleiche Abscheidung wie in Kapitel 2.3. Lediglich das Trägergas Argon wurde teilweise durch Sauerstoff ersetzt.
Abscheidungsparameter:

Reaktor:	Plasmalab 80 (Deposition chamber)
Substrat:	Glas-Objektträger
Metallorg. Monomer:	DMAG
Reaktivgas:	O_2 (150 sccm)
Inertgas:	Ar (10 sccm)
Substrattemperatur:	50 - 100 °C
Leistungsdichte:	0,13 -0,33 W/cm^2
Druck:	25 Pa

Ergebnis: (siehe Tab. 13)

Es wurden braune Filme mit einem Metallgehalt von 89 % und einer Dichte von 11,1 g/cm^3 abgeschieden. Diese Werte deuten auf einen Au_2O_3-Film hin (88,9 % Au, Dichte 10,6 g/cm^3) [75], da kein Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte.

System	Exp. Nr.	Leistungs-dichte (W/cm²)	Substrat-temperatur (°C)	Abscheid.-rate (nm/min)	Film-dicke (nm)	Gold-gehalt (Mass.%)	spez. Widerstand (µΩcm)	Aussehen Eigensch.
Au/O2	8	0,22	100	0,4	10			instabil
	39	0,13	50	2,6	310	89	5,5E+07	ocker-braun
	14	0,13	75	0,7	100	89	1,7E+07	gelblich
Au/O2/H2	15	0,33	30			99	7,3E+01	metallisch
Au/O2/Ar	16	0,22	100	0,8	80		4,6E+00	fest haftend

Tab. 13: Goldoxidfilme

Reduktion der Goldoxidfilme

Dünne Oxidfilme (Exp.8) sind instabil und verfärben sich innerhalb weniger Tage von gelb nach blau. Sie werden offensichtlich zu elementarem Gold reduziert. Die Reduktion dickerer Oxidschichten gelingt problemlos im Wasserstoffplasma. In einer 10 Minuten dauernden Behandlung wurde ein Oxidfilm aus Exp.14 in einen metallischen Goldfilm mit hoher Leitfähigkeit umgewandelt (Exp.15).
Durch die Abscheidung im O_2-Plasma und anschließender Reduktion im H_2-Plasma können sehr reine Goldfilme hergestellt werden.

2.4.2 Struktur der Oxidfilme

Die Goldoxidschicht von 3 Objektträgern (Exp. 39) wurde vorsichtig abgekratzt und mit einem Zählrohrdiffraktometer röntgenographisch untersucht.

Ergebnis: (siehe Abb. 19)

Das Spektrum a) (Oxidfilm, unbehandelt) zeigt keine Beugungsreflexe, die auf polykristallines Au_2O_3 [76] hinweisen würden. Die vorhandenen schwachen Reflexe können dem Gold (c) zugeordnet werden.
Nachdem dieselbe Probe für 10 Minuten bei 300 °C einem Wasserstoffplasma ausgesetzt war, wurde erneut ein Spektrum (b) aufgenommen. Es zeigte eindeutig, daß der pulverisierte Oxidfilm durch die Nachbehandlung zu elementarem Gold reduziert wurde.

Aus der Intensitätszunahme der Peaks kann geschlossen werden, daß der ursprünglich im Plasma abgeschiedene Oxidfilm aus röntgenamorphem Au_2O_3 bestand, in den geringe Mengen Gold eingelagert waren.
Aus der Peakbreite kann die mittlere Kristallitgröße der Probe abgeschätzt werden [77]. Demnach hatte das eingelagerte Gold vor der Temperaturbehandlung eine Korngröße von etwa 10 nm und danach ungefähr 30 nm.

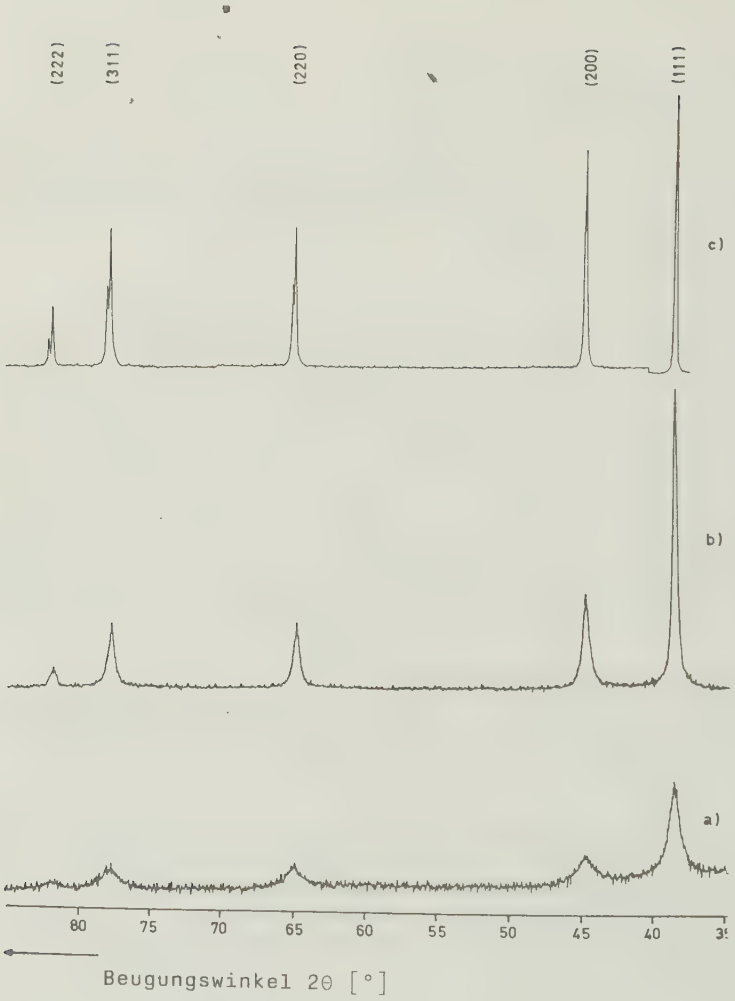


Abb. 19: Röntgenbeugungsdiagramm des pulverisierten Goldoxid films. a) unbehandelter Oxidfilm b) reduzierte Probe
c) Au-Pulver (Standard)

2.5 Gold/Polymer-Filme

Aus goldhaltigen Polymerfilmen können Masken für die Röntgenlithographie hergestellt werden [78]. Dieser Werkstoff besitzt das für Gold typische hohe Absorptionsvermögen, ist aber gleichzeitig viel leichter zu bearbeiten als reine Goldfolien. Aufgrund solcher Anwendungen besteht ein reges Interesse an goldhaltigen Polymerfilmen

Gold/Polymer-Filme werden normalerweise durch Kombination zweier Abscheidungsprozeße hergestellt. Z.B. durch Plasmapolymerisation von Styrol, während gleichzeitig Gold aufgedampft wird [78,79] oder durch Plasmapolymerisation von CF_4 und simultanem Goldsputtern [80].

Nach den Erfahrungen aus der Pd/Polymer-Abscheidung, müsste die Herstellung goldhaltiger Polymerfilme möglich sein, wenn man zur metallorganischen Ausgangsverbindung ein organisches Monomer, wie z.B. Propen zumischt.

Versuchsbeschreibung

Dem DMAG wurden verschiedene Mengen Propen zugemischt.

Abscheidungsparameter:

Reaktor:	Plasmalab 80 (Deposition chamber)
Substrat:	Glas-Objektträger
Metallorg. Monomer:	DMAG (60 °C)
org. Monomer:	Propen (5-40 sccm)
Inertgas:	Ar (145 -110 sccm)
Substrattemperatur:	25 °C
Leistungsdichte:	0,04 W/cm^2
Druck:	25 Pa

Ergebnis: (Tab.14)

Die Objektträger konnten gleichmäßig mit einem 50 - 90 nm dicken Metall-Polymerfilm beschichtet werden.

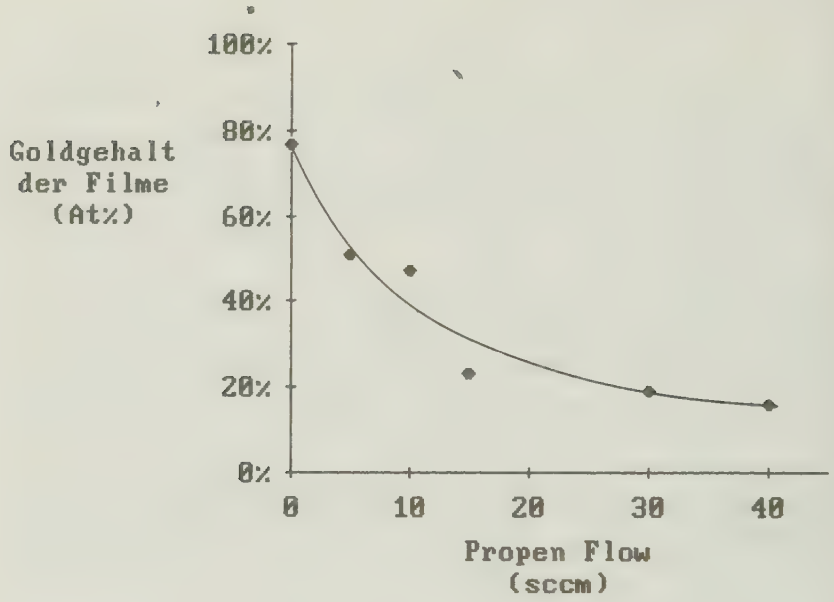


Abb.20: Goldgehalt der Filme in Abhängigkeit vom Propen-Zusatz

Exp. Nr	Propen Flow (sccm)	Propen i.d.Gasph. (%)	Gold-gehalt (Atom%)	spez. Widerstand (μΩcm)
35	5	3	51	1,3E+07
26	10	7	47	2,5E+07
33	15	10	23	>1,0E+08
29	30	20	19	>1,0E+08
41	40	27	16	>1,0E+08

Tab. 14: Metallgehalt und spez. Widerstand der Gold-Polymer-Filme

Durch Variation des Propen-Flusses ließ sich eine stetige Veränderung des Goldgehalts in den Filmen erreichen (Abb.20). Die Farbe der transparenten Schichten änderte sich mit abnehmendem Metallgehalt von gelborange bis dunkelrot.

2.6 Leitfähigkeit der Filme

In Abb.21 ist die Leitfähigkeit von Goldfilmen mit unterschiedlich hohem Polymergehalt (●) zusammengefaßt. Von den durch Propenzusatz hergestellten Gold/Polymerfilmen (Δ) liegen nur wenige Meßpunkte vor. Ihre Widerstände waren zu hoch und konnten, mit den zur Verfügung stehenden apparativen Mitteln, nicht bestimmt werden.

Ergebnis:
Die Leitfähigkeit der Metall/Polymerfilme umfaßt einen Bereich von mehreren Zehnerpotenzen und zeigt innerhalb der Meßgrenzen eine nahezu lineare Abhängigkeit von der Filmzusammensetzung. Dies widerspricht dem von goldhaltigen Flourpolymerfilmen bekannten Leitfähigkeitsverhalten [80]. An diesen Filmen wurde bei Erreichen einer bestimmten Schwellenkonzentration (Polymergehalt = 50%), ein sprunghafter Anstieg des spez. Widerstands beobachtet. Aufgebaut ist der Film angeblich aus Metallclustern, welche in einer Polymermatrix eingebettet sind. Wenn der Metallgehalt eine gewisse Grenze unterschreitet, bildet sich eine Metallinselstruktur aus, wodurch die Leitfähigkeit im Film stark eingeschränkt wird. Dieses elektrische Verhalten ist durch das EMT-(effectiv medium theorie) Modell von Sheng [81] erklärbar.
Für das abweichende Verhalten der PECVD-Filme könnte der Mechanismus der Filmbildung verantwortlich sein.
Die goldhaltigen Fluorpolymerfilme wurden durch eine Plasmapolymerisation und simultanem Sputtern hergestellt. Der Film wurde also aus elementarem Gold und einer organischen Verbindung aufgebaut.

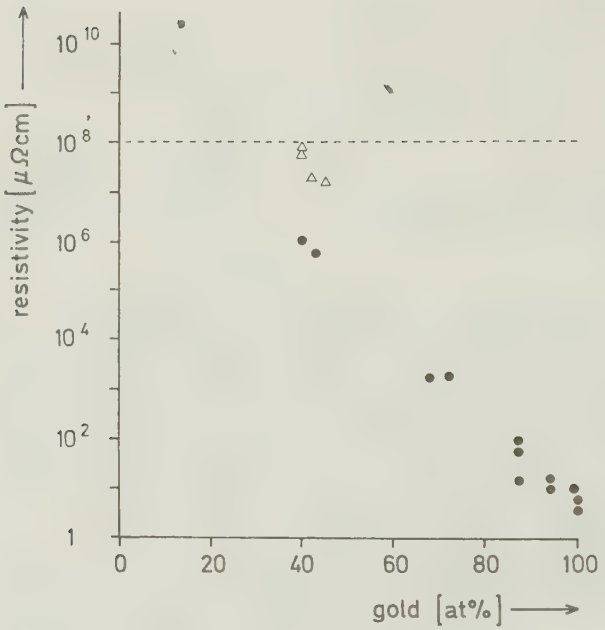


Abb. 21: Spez. Widerstand verschiedener Gold/Polymerfilme
(●) Filme aus DMAG, (△)Filme aus DMAG + Propen

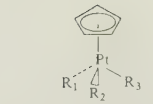
Die PECVD-Filme entstehen dagegen durch einen unvollständigen Abbau der metallorganischen Ausgangsverbindung. Möglicherweise werden dabei weitaus kleinere Metallcluster gebildet, die zu einem anderen Leitfähigkeitsverhalten der Filme führen. Es liegen aber keinen TEM-Aufnahmen vor, um dies sicher entscheiden zu können.
Weiterhin wäre interessant zu wissen, ob Metall-Kohlenstoff-Bindungen vorhanden sind. Dazu wäre aber eine IR- oder Ramanspektroskopische Untersuchung nötig gewesen.

3. Platinfilme

Platin hat wegen seiner katalytischen Wirkung große technische Bedeutung. Ein aktuelles Beispiel ist die Autoabgasentgiftung an fein verteiltem Platin.
Weiterhin verwendet man in der Mikroelektronik häufig Platin für elektrische Kontakte und Diffusionsbarrieren.
Es gibt zahlreiche Verfahren zur Herstellung dünner Platinschichten. Für die Gasphasenbeschichtung werden meist physikalische Verfahren wie Aufdampfen oder Sputtern eingesetzt. Daneben sind auch geeignete CVD-Prozeße bekannt [82]. Thermisch wurden dünne Platinschichten z.B. aus $Pt(acac)_2$ [83], $(CH_3)_3Pt$-(acac) [84], $Pt(CO)_2Cl_2$ [83] und $Pt(PF_3)_4$ [85] abgeschieden.
Für pyrolytische LCVD-Prozeße wurde $Pt(F_6acac)_2$ eingesetzt [86].

3.1. Metallorganische Ausgangsverbindung

Im Gegensatz zu Gold und Palladium bildet Platin viele, unter Normalbedingungen stabile, Komplexe.
Außer den bereits oben genannten Ausgangsverbindungen sind noch zahlreiche weitere metallorganische Verbindungen bekannt, die für eine Gasphasenabscheidung geeignet wären.
So gibt es mehrere Alkyl-Cp-Derivate des Platins; sie haben alle die Form $Cp\text{-}Pt\text{-}R_3$ [87] (Abb.22).
Weiterhin ist das zum ACP analoge Allyl-Cp-Pt bekannt [88].
Vermutlich eignen sich auch Alkyl-Cyclooktadienyl-Komplexe des Platins, wie z.B. $(CH_3)_2(COD)Pt$ oder $(C_2H_5)_2(COD)Pt$ [89].



$R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$
$R_1 = R_2 = CH_3, R_3 = C(O)CH_3$
$R_1 = R_2 = C_2H_5, R_3 = CH_3$
$R_1 = R_2 = C_2H_5, R_3 = C(O)CH_3$
$R_1 = R_2 = CH_3, R_3 = C_2H_5$
$R_1 = CH_3, R_2 = C_2H_5, R_3 = C(O)CH_3$

Abb:22 Alkyl-Cyclopentadienyl-Platin Komplexe [87)]

Für die Umsetzung im Plasma wurde Cyclopentadienyl-Trimethyl-Platin (CTMP) ausgewählt und dargestellt. Über eine Verwendung dieser Verbindung für CVD-Prozesse war bislang nichts bekannt.

Der Komplex besitzt die typische "Klavierhockerstruktur" mit drei σ-gebundenen Methylgruppen und einer π-gebundenen Cyclopentadienylgruppe. Aus der Photochemie [90)] ist bekannt, daß die Verbindung unter homolytischer Spaltung der Pt-CH_3-Bindung und Bildung von Methan photodesalkylisiert wird. Methylradikale lassen sich während der Reaktion ESR-spektroskopisch nachweisen. Den Wasserstoff für die Methanbildung liefern die Methylgruppen und der Cp-Ligand.
Der Komplex zeigt eine überraschend hohe thermische Stabilität, vorausgesetzt, daß heterogene Reaktionen ausgeschlossen werden können. Erst bei einer Temperatur über 165 °C setzt eine merkliche Zersetzung ein [91)], wobei vorwiegend elementares Platin und Methan, sowie geringe Mengen H_2 und C_2H_6 anfallen.
Verantwortlich für die Stabilität ist die 18 Elektronen-Edelgaskonfiguration des Komplexes.
Das Massenspektrum der Verbindung (siehe Abb. 33) zeigt deutlich, daß die Zersetzung vorwiegend über die Eliminierung der Methylgruppen abläuft. $CH_3PtC_5H_5^{+\cdot}$ (274/275/276) und CH_2Pt-$C_5H_5^{+\cdot}$ (272/273/274) sind die am häufigsten auftretenden Fragmente.

3.2 Einfluß der Abscheidungsparameter

Die Abscheidungen wurden in drei verschiedenen Plasmareaktoren durchgeführt. Im Reinbergreaktor (Vorversuche), in der Depositionskammer des Plasmalab 80 (PL80 Dep) und in der Ätzkammer des Plasmalab 80 (PL80 RIE). Der Versuchsablauf war analog dem der Goldabscheidung; als Substrate dienten ebenfalls Glasobjektträger. In den meisten Versuchen wurde reines Argon als Trägergas verwendet. Nur in zwei Fällen (O2-5, O2-16) war Sauerstoff zugemischt worden.
Die einzelnen Abscheidungsexperimente und die Eigenschaften der abgeschiedenen Filme sind in Tab. 15 zusammengefaßt.

Exp. Nr.	Reaktor Typ	Leistung	Subst.-Temp.	Abscheid.-rate	Pt-gehalt	spez. Widerstand
		(W/cm²)	(°C)	(nm/min)	(Massen %)	(µΩcm)
AR-32	Reinberg	0,07	100	0,3	81	3,9E+03
Ar-2	PL80 Dep	0,22	80	6,3	40	1,1E+06
Ar-4	PL80 Dep	0,22	100	6,2	48	2,8E+06
Ar-7	PL80 Dep	0,44	200	4,4	82	8,6E+03
Ar-10	PL80 RIE	0,44	25	0,7	99	7,1E+01
Ar-12	PL80 RIE	0,35	25	1,1	94	1,7E+02
Ar-14	PL80 RIE	0,26	25	1,2	80	5,8E+03
O2-5	PL80 Dep	0,22	100	4,7	87	3,0E+02
O2-16	PL80 RIE	0,18	25	3,9	-	4,4E+07

Tab.15: Platinfilme, in verschiedenen Plasmareaktoren hergestellt.

3.2.1 Temperatur und Leistung

Wie die Exp. (Ar2) bis (Ar7) zeigen, konnten trotz der Erhöhung von Substrattemperatur und Leistung keine reinen Platinfilme hergestellt werden. Bei einer Elektrodentemperatur von 200 °C und einer Leistung von 200 W (0,44 W/cm^2) betrug der Metallgehalt nur 82 %. Entsprechend hoch war auch der spez. Widerstand der Filme. (Abb.22, Pt-Film Dep)

Die Abscheidung wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Reaktor:	PL80 Dep
Metallorg. Monomer:	CTMP (40 °C)
Inertgas:	Ar (150 sccm)
Substrattemperatur:	80 - 200 °C
Leistungsdichte:	0,22 -44 W/cm^2 (RF: 100 - 200 W)
Druck:	25 Pa
Versuchsdauer:	51 - 57 min

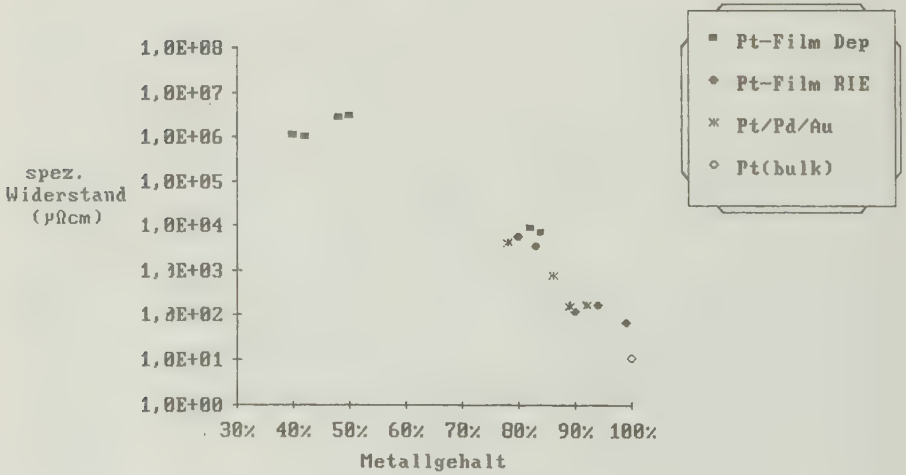


Abb. 22 : Spezifischer Widerstand der Platinfilme

3.2.2 Partialfluß des CTMP

Anscheinend ist der relativ hohe Polymeranteil in den Filmen durch einen zu großen Monomerfluß bedingt. Bei Versuchen im Reinbergreaktor war die Ausgangsverbindung nicht erwärmt worden. Es wurden bei geringerer Leistung und tieferen Substrattemperaturen metallhaltigere Filme abgeschieden. Die Abscheidungsrate betrug jedoch nur 0,3 nm/min (Ar32) und war auffallend niedrig, verglichen mit den Raten von über 4nm/min für Filme aus dem Plasmalab 80. CTMP hat bei 40 °C offensichtlich einen relativ hohen Partialdruck.

3.2.3 Ionenbombardement

Die Vorversuche im Reinbergreaktor wurden in einer DC-Glimmentladung durchgeführt. Die Substrate lagen auf der geerdeten Elektrode und waren, aufgrund der Potentialdifferenz von 300-400 V, einem verstärkten Ionenbombardement ausgesetzt. Dies könnte eine weitere Ursache für den höheren Metallgehalt der Filme sein, denn es ist bekannt, daß "Verunreinigungen" durch die auftreffenden energiereichen Ionen abgetragen werden.
Zur Untersuchung des Ionenbombardement-Einflußes wurden die weiteren Abscheidungen in der RIE (reactive ion etching)-Kammer des Industriereaktors durchgeführt. Diese Kammer ist eigentlich für Ätzprozeße vorgesehen. Die Fläche der substrattragenden Elektrode (227 cm^2) ist hier nur halb so groß wie in der Depositionskammer (452 cm^2). Bei gleicher angelegter RF-Leistung herrscht am Substrat die doppelte Leistungsdichte. Zudem ist die Elektrode so geschaltet, daß sich ein Zusatzpotential (self bias) aufbauen kann. Während den Versuchen wurde je nach angelegter Leistung und Trägergas eine Potentialdifferenz von 100 - 280 V gemessen. In diesem Feld können die geladenen Teilchen zum Substrat hin beschleunigt werden und ihre Energie beim Auftreffen an die auf der Oberfläche adsorbierten Teilchen übertragen.

Die Versuche wurden unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Reaktor:	PL80 RIE
Metallorg. Monomer:	CTMP (40 °C)
Inertgas:	Ar (150 sccm)
Elektrodentemperatur:	25 °C
Leistungsdichte:	0,22 -44 W/cm^2 (RF: 60 - 100 W)
Self bias:	100 - 280 V
Druck:	25 Pa
Versuchsdauer:	44 - 60 min

Die Substrate lagen zwar auf der thermostatisierten Elektrode, aber aufgrund des schlechten Wärmeübergangs zwischen Metall und Glas war die Substrattemperatur wahrscheinlich höher.

Ergebnis: (siehe Tab.15 Ar10 - Ar14)

Die Filme wiesen nun bei vergleichbarer Leistungsdichte einen höheren Metallgehalt auf. Die Leitfähigkeit von massivem Platin (Pt/bulk: 10,6 µΩcm) wurde zwar nicht erreicht, aber ein gemessener spez. Widerstand von 71 µΩcm (Ar10) spricht für einen nahezu reinen Platinfilm.(Abb.22, Pt-Film RIE).
Die im RIE-Reaktor erzielten Abscheidungsraten sind deutlich geringer als die im Depositions-Reaktor. Sie sind von 4-6 nm/min auf etwa 1nm/min zurückgegangen.
Zur genaueren Analyse des Effekts wurde in Abb.23 und Tab.16 die Leistungsabhängigkeit der Metallabscheidung aus den beiden unterschiedlichen Reaktortypen gegenüber gestellt.
Die Dichte der abgeschiedenen Filme variierte von 9 - 21 g/cm^3. Es ist deshalb sinnvoller, nicht die über die Filmdicke bestimmten Abscheidungsraten zu vergleichen, sondern die aus der Gewichtszunahme ermittelten Wachstumsraten zu betrachten.
In der Depositionskammer führt eine Erhöhung von Temperatur und Leistung zu einer vermehrten Metallabscheidung. Dies bedeutet, daß durch vermehrte Energiezufuhr der Umsatz erhöht wird. Bei niedrigen Leistungen muß demnach ein gewisser Teil des Ausgangsmonomers unzersetzt durch die Entladungszone gelangen.

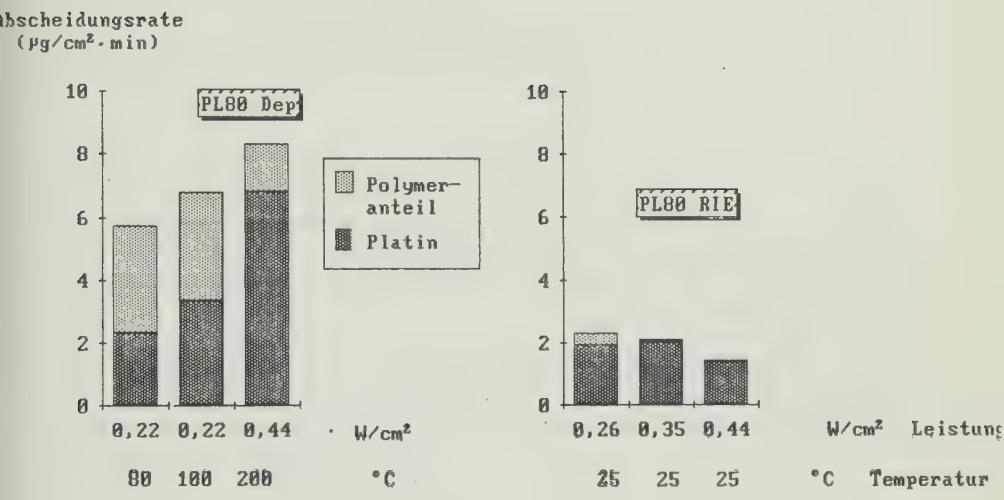


Abb.23: Metall- und Polymerabscheidungsraten im Depositions- und RIE-Reaktor.

Exp. Nr.	Leistung	Subst.-Temp.	Abscheidungsraten			
				Gesamt	Metall	Polymer
	(W/cm²)	(°C)	(nm/min)	(µg/cm²·min)		
Dep2	0,22	80	6,3	5,7	2,3	3,4
4	0,22	100	6,2	6,8	3,3	3,5
7	0,44	200	4,4	8,3	6,8	1,5
RIE14	0,26	25	1,2	2,3	1,9	0,4
12	0,35	25	1,1	2,1	2	0,1
10	0,44	25	0,7	1,4	1,4	0,01

Tab.16: Abscheidungsraten der Platinfilme

In der RIE-Kammer führt eine Leistungssteigerung, neben der nahezu vollständigen Desorption der organischen Fragmente, auch zu einer Abnahme der Metallabscheidung. Es werden also nicht nur Teilchen mit geringem Haftkoeffizienten desorbiert, sondern auch das Platin wird wieder abgetragen.

Zusammenfassung:

Durch eine Erhöhung des Ionenbombardements können zwar Filme mit höherem Metallgehalt abgeschieden werden, aber die Filmwachstumsrate nimmt, aufgrund verstärkt auftretender Sputtereffekte, erheblich ab.
Die Herstellung reiner Platinfilme bei hohen Abscheidungsraten ist demnach nur in der Depositonskammer, durch Anwendung noch höherer Leistungsdichten und Substrattemperaturen möglich.

3.2.3 Reaktivgas Sauerstoff

Unter Sauerstoffzusatz wurden jeweils ein Versuch in der Depositionskammer und in der RIE-Kammer durchgeführt.

Exp. O2-5 (siehe Tab. 15)

Reaktor: Plasmalab 80 Depositionskammer
Trägergaszusammensetzung: O_2 = 135 sccm
Ar = 15 sccm

Die abgeschiedenen Filme haben ein metallisch glänzendes Aussehen mit Zonen, die blaue und rote Anlauffarben aufweisen. Die elektrische Leitfähigkeit ist relativ hoch. Es muß sich um einen Metallfilm handeln, der oberflächlich anoxidiert ist.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, daß durch die Abscheidung im Sauerstoffplasma der Polymergehalt der Filme reduziert werden kann!

Exp.02-16

Reaktor: Plasmalab 80 RIE-Kammer
Trägergaszusammensetzung: O_2 = 35 sccm
Ar = 150 sccm

Es konnten transparente braune Filme mit einer Dicke von 180 nm abgeschieden werden. Sie hatten einen hohen spez. Widerstand. Der Metallgehalt konnte nicht ermittelt werden, da sich die Schichten weder in Königswasser noch in Perchlorsäure vollständig lösten. (Zukünftig müssen die Proben vor dem Ablösen pyrolysiert werden.)
Es handelt sich offensichtlich um Platinoxidfilme (PtO_2). Dafür spricht auch die hohe Abscheidungsrate, die bei einem Platin/Polymerfilm wegen der bekanntlich hohen Sputterdesorptionsrate nicht möglich gewesen wäre.
Die beiden Experimente bestätigen nochmals den wesentlichen Einfluß des Ionenbombardements. Die Oxidbildung ist unter den gegebenen Bedingungen nur im RIE-Reaktor möglich!

3.3. Herstellung "legierter" Platinfilme

In zwei Experimenten wurde versucht, Filme abzuscheiden, die aus einer Legierung von Platin, Palladium und Gold bestehen. Dazu wurden die einzelnen metallorganischen Ausgangsverbindungen im Vorratsgefäß gemischt und gemeinsam mit dem Trägergas in den Reaktor geleitet.

Abscheidungsbedingungen :

Reaktor:	PL80 RIE
Metallorg. Monomer:	ACP + DMAG + CTMP (Exp.17: 40 °C Exp.20: 25 °C)
Inertgas:	Ar (150 sccm)
Substrattemperatur:	25 °C
Leistungsdichte:	0,44 W/cm^2 (RF: 100 W)
Druck:	25 Pa
Versuchsdauer:	30 min

Ergebnis: (siehe Tab.17)
Es wurden einheitliche, leicht gelbliche Metallfilme abgeschieden. Sie zeigen das gleiche Leitfähigkeitsverhalten, wie die entsprechenden Platinfilme (Abb.23). Das Verhältnis der einzelnen eingewogenen Ausgangsverbindungen hat keinen direkten Einfluß auf die Filmzusammensetzung. Der Film besteht in beiden Experimenten zum größten Teil aus Platin. Die auf Pt normierten relativen Abscheidungsfaktoren sollen verdeutlichen, in welchem Maße die vorgelegten Metalle in den Filmen wiedergefunden werden. Der geringe Gold- und Palladiumanteil der Filme ist auf den niedrigeren Dampfdruck ihrer Ausgangsverbindung und auf ihre höheren Sputterraten zurückzuführen.

Exp. Nr. 17	Einwaage Aus.Verb.	Film Zusammensetzung			rel. Abscheid.-faktor	el.Widerstand	Filmdicke
	(mg)	Probe a)	b)	ø		(µΩcm)	(nm)
Pt	97	60%	64%	62%	1		
Pd	45	10%	11%	11%	0,3		
Au	122	9%	11%	10%	0,1		
Metall		79%	86%	83%		600	50
Exp.Nr.: 20							
Pt	57	62%	64%	63%	1		
Pd	44	17%	18%	18%	0,4		
Au	39	11%	10%	11%	0,2		
Metall		90%	92%	91%		160	30

Tab.17: Abscheidung legierter Platinfilme

Diese sondierenden Experimente zeigten, daß es prinzipiell möglich ist, legierte Filme abzuscheiden. Eine Kontrolle der Filmzusammensetzung, ist aber aufgrund des komplexen Reaktionsgeschehens, schwierig.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die plasmaaktivierte Gasphasenabscheidung von Palladium, Gold und Platin untersucht. Als Ausgangsverbindungen dienten flüchtige metallorganische Komplexe. Im einzelnen wurden folgende Verbindungen ausgewählt und dargestellt:

Allyl(Cyclopentadienyl)Palladium

Dimethyl(pentan-2,4-dionato)Gold

Cyclopentadienyl(Trimethyl)Platin

Die beiden Cylopentadienyl-Verbindungen wurden erstmalig für CVD-Prozesse eingesetzt und erwiesen sich als hinreichend flüchtige und leicht handhabbare Ausgangsmonomere. Besonders der Platin-Komplex zeichnete sich durch eine hohe thermische Stabilität aus. Aufgrund dieser Eigenschaft konnte durch Erwärmen der Ausgangsverbindung der Partialfluß über einen weiten Bereich variiert werden.

Metallfilme

Von allen drei Elementen konnten unter geeigneten Abscheidungsbedingungen reine Metallfilme hergestellt werden, deren spezifischer Widerstand nahezu dem des massiven Metalls entsprach.

Palladium: In den durchgeführten Abscheidungsversuchen konnte der Einfluß der Substrattemperatur auf Abscheidungsrate und Filmzusammensetzung aufgezeigt werden. Durch die Erhöhung der Temperatur auf 120 °C wird die thermische Desorption der organischen Fragmente begünstigt, was zu einer deutlichen Verrin-

gerung des Kohlenstoffgehalts der Filme führt. Eine Nachbehandlung im Sauerstoffplasma bewirkt gleichfalls eine Verminderung der Filmverunreinigungen.
In einem Anwendungsbeispiel konnte demonstriert werden, daß mit einer plasmaaktivierten Palladiumabscheidung die haftfeste Verkupferung von organischen Materialien wie z.B. Polyimid möglich ist.

Gold: Für die Abscheidung reiner Goldfilme bei Raumtemperatur ist eine Mindestleistungsdichte erforderlich. Sie lag bei den angewandten Abscheidungsbedingungen bei 0,2 W/cm^2. Die erhöhte Energiedichte bewirkt zum einen die vollständige Fraktionierung der metallorganischen Ausgangssubstanz, als auch die Desorption der organischen Abbauprodukte.
Eine Steigerung der Leistungsdichte und der Substrattemperatur hat eine Erhöhung des Metallanteils zur Folge. Durch eine Erhöhung des Partialflusses der metallorganischen Ausgangsverbindung wird ein höheres Filmwachstum erreicht.
Anhand einer Elektronenbeugungsanalyse konnte die erwartete polykristalline Struktur der Goldfilme nachgewiesen werden.

Platin: Die Abscheidungsexperimente zeigten, daß durch einen gesteigerten Monomerfluß zwar hohe Abscheidungsraten erzielt werden können, die Filme aber einen hohen Polymeranteil aufweisen. Der Kohlenstoffgehalt kann durch Anwendung hoher Leistungsdichte und Substrattemperatur oder durch ein verstärktes Ionenbombardement gesenkt werden. Letzteres führt gleichzeitig zu einer Sputterdesorption des Platins, wodurch die Abscheidungsraten beträchtlich abnehmen.
Durch die gleichzeitige Abscheidung aller drei Ausgangsverbindungen gelang die Herstellung legierter Platinfilme.

Oxidfilme
Im Sauerstoffplasma konnten von allen drei Elementen Oxidfilme abgeschieden werden. PdO wurde durch ESCA identifiziert; der Goldoxidfilm besteht anscheinend aus röntgenamorphem Au_2O_3.

Wie sich am Beispiel von Palladium und Gold gezeigt hat, lassen sich die Oxidfilme durch Reduktion im Wasserstoffplasma in reine Metallfilme überführen.

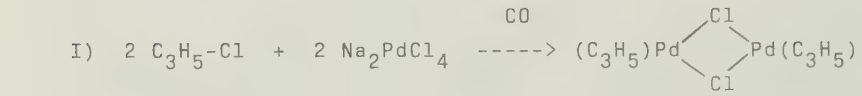
Metallhaltige Polymerfilme

Wird die Abscheidung bei hohem Partialfluß und relativ geringer Leistungsdichte und Substrattemperatur durchgeführt, bestehen die Filme bis zu 60 % aus polymerem organischen Material. Der Polymeranteil kann durch Zusatz von organischem Monomer noch erhöht werden. Zu diesem Zweck wurden zusätzlich einige Experimente zur Plasmapolymerisation des Propens und des Acrylnitrils durchgeführt.
Die Metall/Polymerfilme zeigen ein charakteristisches, für derart zusammengesetzte Filme unübliches Leitfähigkeitsverhalten. Durch Änderung der Abscheidungsbedingungen oder Zusatz von organischen Monomeren kann der Metallgehalt und damit auch der spez. Widerstand der Filme stetig verändert werden.

C Experimenteller Teil

1. Darstellung und Charakterisierung der metallorganischen Ausgangsverbindungen

1.1 Allyl-Cyclopentadienyl-Palladium (ACP)



I) $2\ C_3H_5\text{-}Cl + 2\ Na_2PdCl_4 \xrightarrow{CO} (C_3H_5)Pd(\mu\text{-}Cl)_2Pd(C_3H_5)$

II) $(C_3H_5PdCl)2 + 2\ NaC_5H_5 \longrightarrow 2(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$

I.Stufe: Bis-allyl-dipalladium-dichlorid [92]

5 g Na_2PdCl_4 (VENTRON GmbH) werden in 50 ml Methanol gelöst. Anschließend werden 4,65 g Allylchlorid (MERCK) zugefügt. In die Mischung wird 30 Minuten lang unter ständigem Rühren Kohlenmonoxid eingeleitet. Nach Beendigung der Reaktion wird der Ansatz in 250 ml Wasser geschüttet und schnell mit Chloroform extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und einrotiert. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol liegt das Produkt in Form von gelben Kristallen mit einer Ausbeute von 3,8 g (80%) vor.

Fp: zersetzt sich bei T > 140 °C
IR-Spektrum: siehe Abb. 24, Lit. [93]

Struktur: Es handelt sich um einen π-Komplex. Die Ebenen der mesomeren Allylliganden stehen senkrecht auf der Bindungsebene der Palladium-und Chloratome [94].

II.Stufe: Allyl-Cyclopentadienyl-palladium [95]

Unter Schutzgas (Argon) werden 1,8 g (0,02 mol) Cyclopentadienyl-Natrium in absolutem THF gelöst. In diese Lösung wird das fein pulverisierte und getrocknete Allyl-palladiumchlorid 3,5 g (0,01 mol) eingebracht. Nach zehn minütigem Rühren ist die Reaktion abgeschlossen. Das THF wird abgezogen und die roten Kristalle in Petrolether (30-50) gelöst. Der Rückstand wird abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene eingeengt. Das Produkt ist bei Raumtemperatur flüchtig, hat einen intensiven Geruch und ist nicht hydrolyseempfindlich. An der Luft ist es einige Tage stabil, dann tritt langsam eine thermische Zersetzung ein. Im Kühlschrank (T < 0°C) ist es jahrelang haltbar!

Ausbeute : 3,5 g (83%)
Fp : 62°C (63°C Lit.)

Spektroskopische Charakterisierung:

Massen Spektrum: (siehe Abb. 25) Es konnte keine größere Masse als die des Molekülions (212) detektiert werden. Das Spektrum zeigt das typische Isotopenverteilungsmuster des Palladiums (106). Der Komplex fragmentiert hauptsächlich durch die Abspaltung der C_5H_5-Gruppe (147) und der C_3H_5-Gruppe (171).

UV-Spektrum	:	λ_{max} = 255 µm	Lit.[96]
IR- "	:	siehe Abb. 26	Lit.[93]
H^1-NMR- "	:	" Abb. 27	Lit.[96]

Struktur : NMR- und IR-Spektren bestätigen die erwartete Sandwichstruktur mit π-Allyl- und π-Cyclopentadienylliganden.

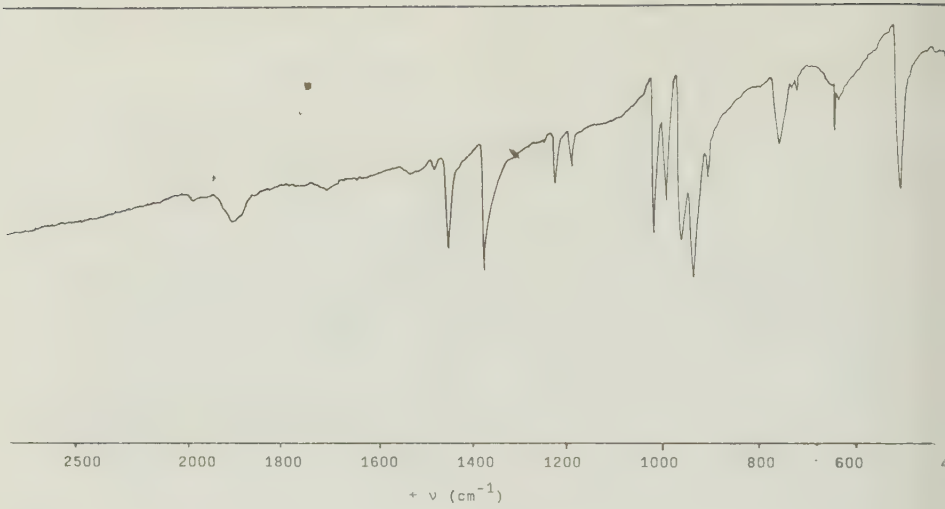


Abb. 24: IR-Spektrum von Bis-(allyl-palladium-chlorid) (KBr)

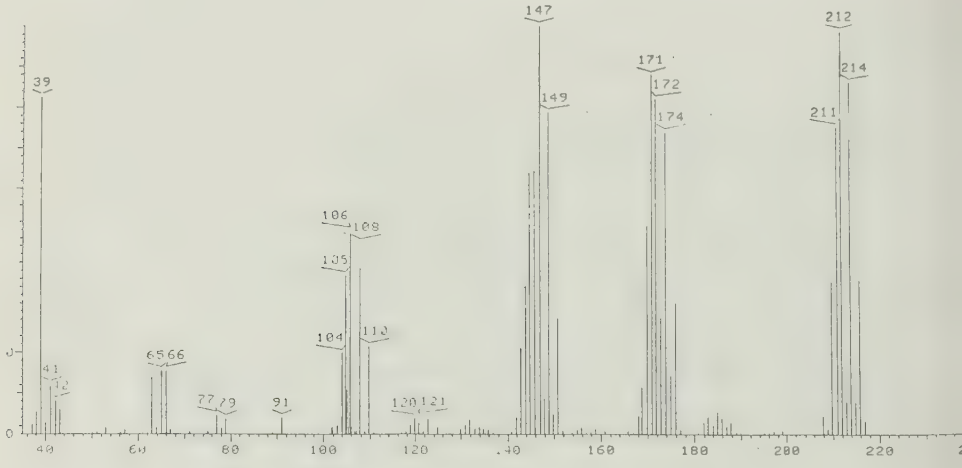


Abb. 25: Massenspektrum des Allyl-Cyclopentadienyl-Palladiums (70 eV, direkt)

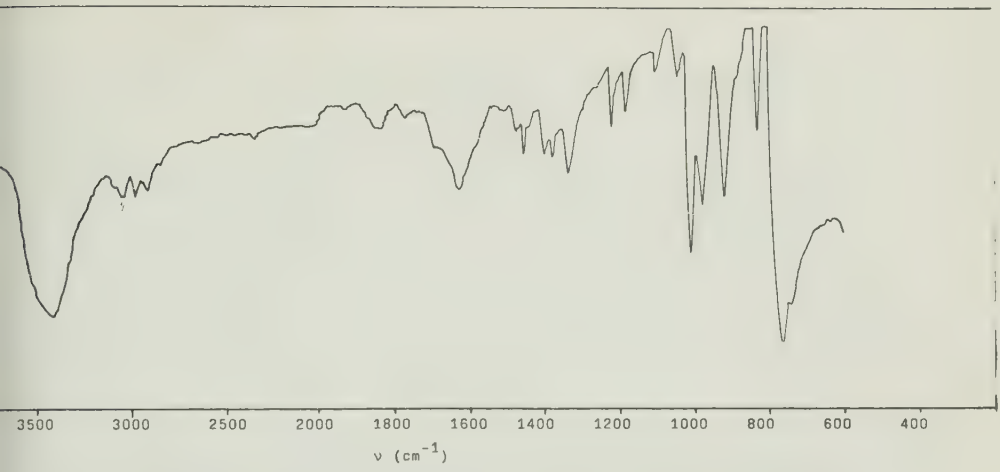


Abb. 26: IR-Spektrum von Allyl-Cyclopentadienyl-Palladium

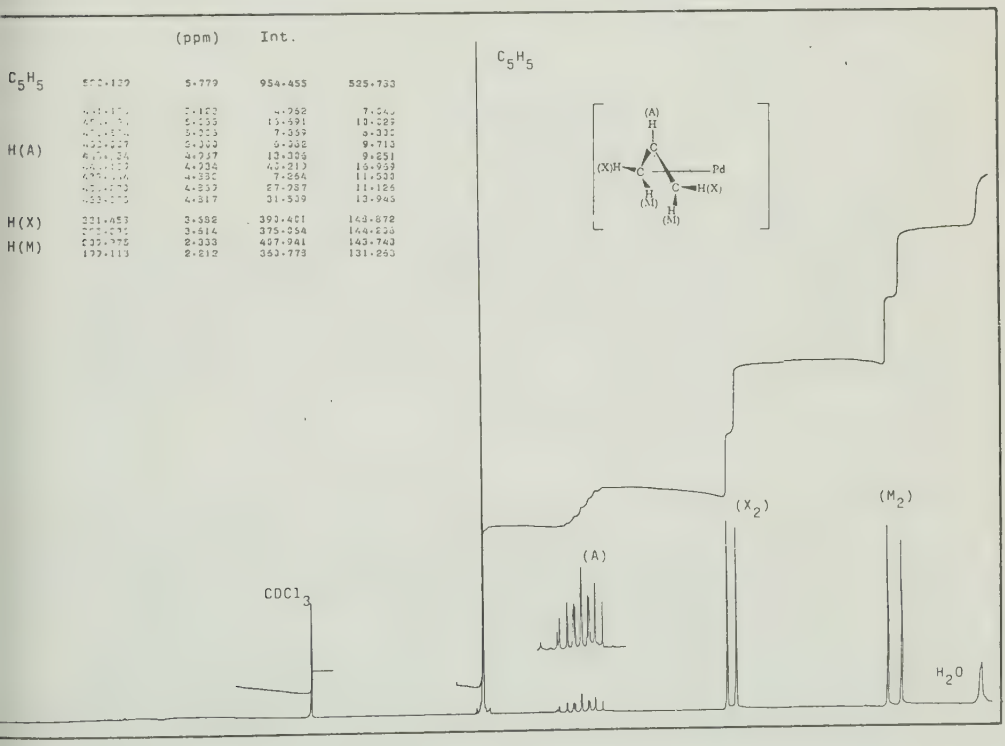
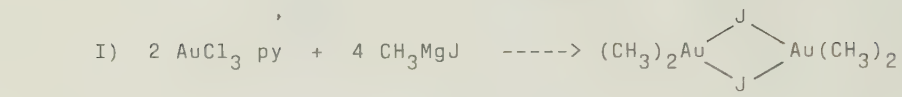


Abb. 27: ^{1}H-NMR-Spektrum von Allyl-Cyclopentadienyl-Palladium

1.2 Dimethyl(pentan-2,4-dionato)gold (DMAG)



I) $2\ AuCl_3\ py + 4\ CH_3MgJ \longrightarrow (CH_3)_2Au(\mu\text{-}J)_2Au(CH_3)_2$

II) $((CH_3)_2AuJ)_2 + 2\ Tl(acac) \longrightarrow 2\ (CH_3)_2Au(acac)$

5 g Gold werden in möglichst wenig Königswasser gelöst und überschüssige Salpetersäure mit konz. HCl entfernt. Durch langsames Einengen erhält man eine Schmelze von $HAuCl_4 \cdot H_2O$, die beim Abkühlen erstarrt [97].
Eine wässrige Lösung der Tetrachlorgoldsäure wird mit der äquivalenten Menge NaCl versetzt und vorsichtig bis fast zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird erneut in Wasser aufgenommen und wieder abgedampft. Der Vorgang wird so oft wiederholt bis kein HCl mehr entweicht. Man erhält das $NaAuCl_4 \cdot H_2O$ als orange-gelbe Kristalle.[98]
Zu der wässrigen Lösung von $NaAuCl_4 \cdot H_2O$ gibt man unter intensivem Rühren tropfenweise Pyridin, bis zur Entfärbung der Lösung. Es fällt $AuCl_3 \cdot py$ als voluminöser Niederschlag aus [99]. Das Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100 °C getrocknet.

I) Dimethyl-gold-chlorid [100]

8g $AuCl_3 \cdot py$ (21 mmol) werden in 100 ml heißem, wasserfreien Pyridin gelöst und anschließend in einer Eis/Kochsalzmischung unter starkem Rühren abgekühlt. Zu dieser gekühlten Suspension wird langsam das Grignard-Reagenz zugetropft, welches zuvor aus 1,5 g (63 mmol) Mg und 4 ml (64 mmol) Methyljodid in 75 ml Diethylether dargestellt wurde. Nach 10 minütigem Rühren gibt man 100 ml Petrolether (60-80) zu. Danach wird die Mischung mit 50 ml Eiswasser hydrolysiert und bis zur sauren Reaktion mit HCl versetzt. Nach der Filtration trennt man die organische Phase

ab und extrahiert die wässrige Phase 10 mal mit Petrolether. Zu den vereinten organischen Phasen gibt man nun so viel Ethylendiamin, bis das Produkt vollständig als $(Me_2Au(CH_2NH_2)_2)^+J^-$ gefällt ist. Anschließend wird der voluminöse weiße Niederschlag mit Wasser extrahiert. Aus der filtrierten wässrigen Phase wird durch Zugabe von halbkonzentrierter Salzsäure das $(Me_2AuJ)_2$ wieder ausgefällt. Zum Schluß wird das Produkt noch mit Wasser gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Durch Umkristallisieren aus Petrolether erhält man weiße Kristalle, die sich bei Raumtemperatur unter Jod-Abgabe langsam zersetzen.

Ausbeute: 1,8 g (24 %)
Fp: 78 °C (Lit:78,5 °C)
Vorsicht: in flüssigem Zustand zersetzt sich das Produkt schlagartig!

II) Dimethyl(pentan-2,4-dionato)gold [100]

1,8 g (2,5 mmol) $(Me_2AuJ)_2$ werden in Petrolether gelöst und mit einer Lösung aus 1,6 g (5,3 mmol) Thalliumacetylacetonat in 50 ml absolutem Ethanol, gemischt. Der TlJ-Niederschlag wird abgetrennt und das Filtrat bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck vorsichtig eingeengt. Ausfallende Thalliumverbindungen werden abfiltriert und die Lösung bis zur Trockene eingedampft. Das Produkt fällt in Form langer farbloser Nadeln an.

Ausbeute: 1,4 g (86 %)
Fp: 82,5 °C (Lit:84 °C)

Massen-Spektrum: siehe Abb. 29
^{1}H-NMR- " : " Abb. 28 Lit.[65]
IR- " : " Abb. 30 Lit.[101]

Aufarbeitung der Goldrückstände:

Sämtliche goldhaltigen Rückstände werden gesammelt, eventuell eingedampft und zur Beseitigung der organischen Reste pyrolysiert. Anschließend werden sie mehrmals mit Königswasser behandelt. Aus der filtrierten Lösung kann durch Einleiten von SO_2 das Gold als feinkristallines Pulver ausgefällt werden.

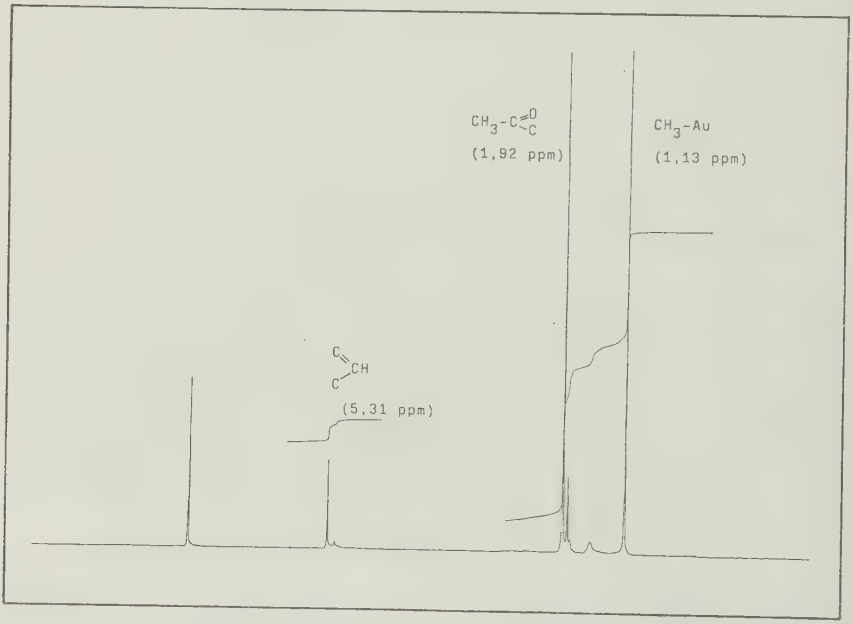


Abb. 28: ^{1}H-NMR-Spektrum von Dimethylgoldacetylacetonat

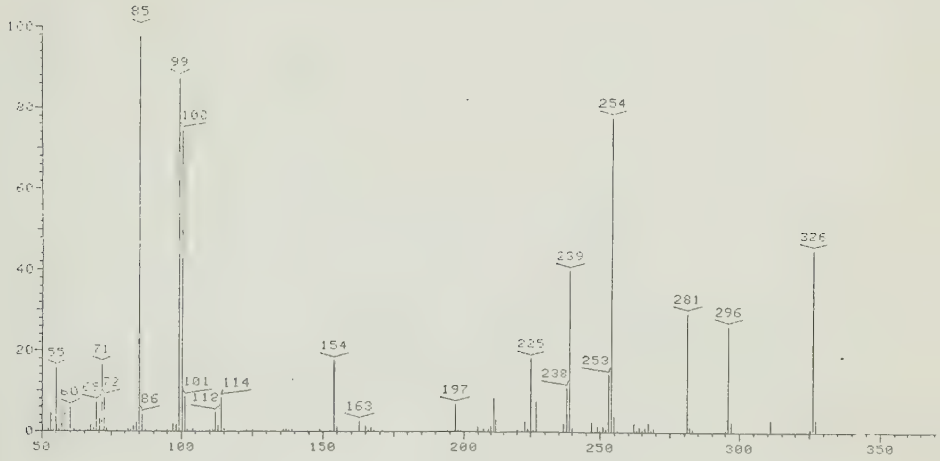


Abb. 29: Massenspektrum des Dimethylgoldacatylacetonats

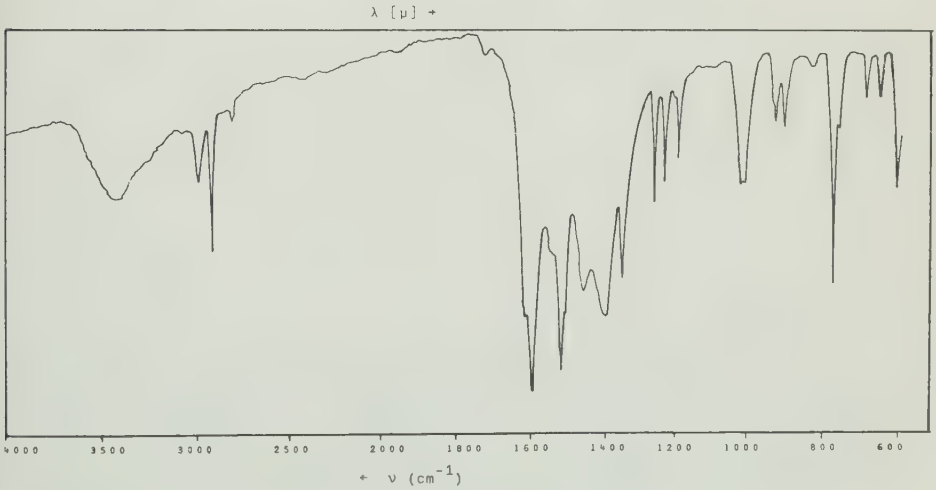


Abb. 30: IR-Spektrum von Dimethylgoldacetylacetonat (KBr)

1.3 Cyclopentadienyl-Trimethyl-Platin (CTMP)

I) K_2PtCl_6 + CH_3MgJ -----> $(CH_3)_3PtJ$

II) $(CH_3)_3PtJ$ + NaC_5H_5 -----> $(CH_3)_3Pt(C_5H_5)$

Kalium-hexachloro-platinat(IV) [102]

8 g Hexachloro-platin-säure ($H_2PtCl_6 \cdot H_2O$) (Degussa) werden in 25 ml H_2O + 3 ml konz. HCl gelöst und intensiv gerührt. Dazu gibt man 30 ml gesättigte wässrige KCl-Lösung in einem feinen Strahl zu .(Es wurde eine Spritze mit dünner Injektionsnadel benutzt.) Das so erhaltene sehr feinkristalline K_2PtCl_6 wird abgesaugt und mit Ethanol gewaschen. Anschließend wird es bei 120 °C im Vakuum (Reinbergreaktor) mehrere Stunden getrocknet.

I) Trimethylplatinjodid [103-5]

Die Reaktion wird unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Alle Lösungsmittel werden kurz vor der Umsetzung über Lithiumhydrid destilliert.
Das Grignard-Reagenz CH_3MgJ wird aus 17 ml Methyljodid in 70 ml Ether und 3,6 g Magnesiumspäne hergestellt. Es wird abfiltriert und langsam zu einer eisgekühlten Suspension aus 6,5 g K_2PtCl_6 in 40 ml Toluol und 120 ml Ether zugetropft.
Nach beendeter Reaktion wird die Lösung, die sich allmählich von gelb nach weiß verfärbt, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Zu der abfiltrierten Lösung wird dann bei 0 °C tropfenweise 15 ml eisgekühltes Aceton zugegeben. Es bilden sich zwei Phasen aus. Nun kann der Kolben geöffnet und 75 ml Wasser zugefügt werden. Es scheidet sich ein gelblicher Feststoff ab, welcher mit 100 ml verdünnter HCl wieder gelöst wird. Die wässrige Phase wird mit Toluol ausgeschüttelt bis sie intensiv rot ist. Die gelben organischen Extrakte werden mit der organischen

Phase vereint, über $CaSO_4$ getrocknet und einrotiert. Der Rückstand wird in 100 ml $CHCl_3$ gelöst, auf die Hälfte des Volumens eingeengt und mit 50 ml Aceton versetzt. Nach dem Abkühlen fällt das Produkt in Form gelber Kristalle aus.

Ausbeute: 3,6 g (73 %)
Fp: 195 °C (Lit. 195°C)
IR-Spektrum: siehe Abb. 34 Lit.[106)]
^{1}H-NMR-Spektrum: " Abb. 32 Lit.[106)]

Struktur:Es handelt sich um eine tetramere Verbindung. Die an den Ecken eines Würfels sitzenden Pd-Atome sind oktaedrisch von drei endständigen Methylgruppen und von drei Jod-Brücken umgeben.

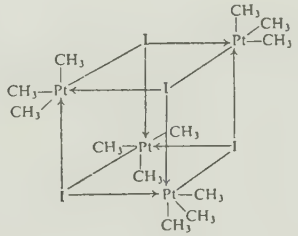


Abb. 31: Struktur des Trimethylplatinjodid

II. Cylopentadienyltrimethylplatin [107)]

Unter Schutzgas werden 3,5 g (9,5 mmol) Me_3PtJ in 50 ml absolutem Toluol suspendiert. Zu dieser Mischung werden 0,92 g (1 mmol) NaCp in 50 ml THF zugegeben. Nach zehnminütigem Rühren ist die Reaktion abgeschlossen. Das Lösungsmittel wird vorsichtig abgezogen und der Rückstand bei Raumtemperatur sublimiert. Das Produkt fällt in Form weißer, nicht hydrolyseempfindlicher Kristalle an. Es hat einen intensiven Geruch.

Ausbeute : 1,9 g (66 %)
Fp : 102°C (104 °C Lit.)

Massen Spektrum: siehe Abb. 33 Lit.[91)]
IR- " : " Abb. 34 Lit.[107)]
^{1}H-NMR- " : " Abb. 32 Lit.[108)]

Struktur : Der Komplex besitzt eine Halbsandwichstruktur mit einem π-gebundenen Cyclopentadienylliganden und drei σ-gebundenen Methylgruppen.

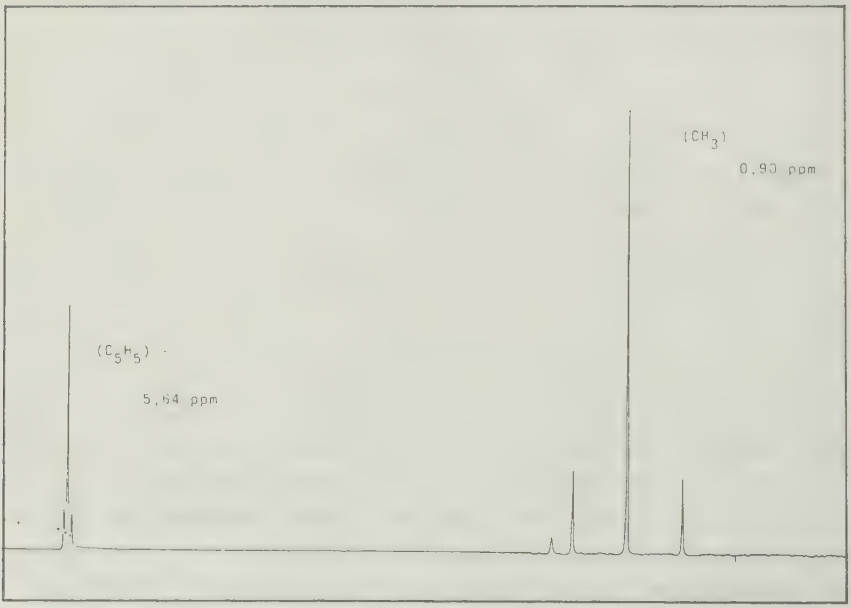


Abb. 32: ^{1}H-NMR-Spektrum von Cyclopentadienyl-Trimethyl-Platin

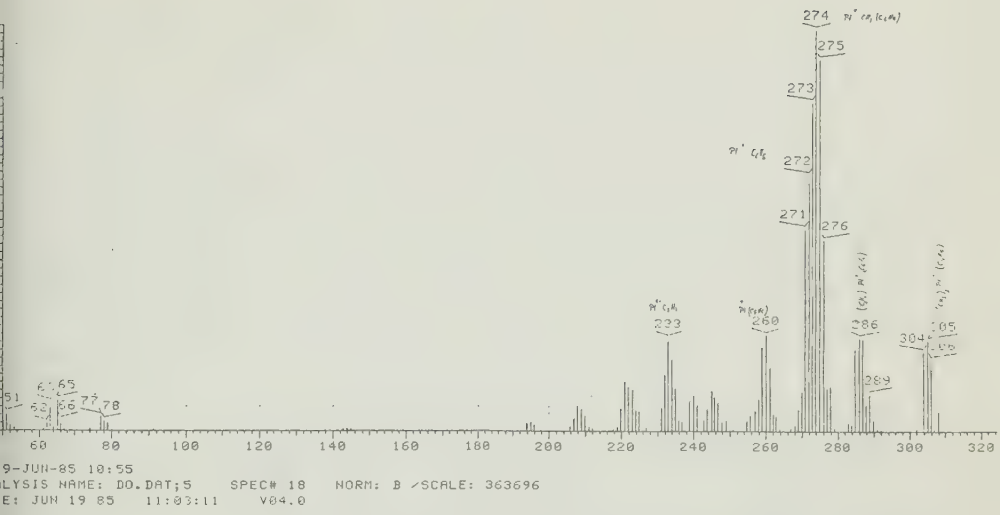


Abb. 33: Massenspektrum des Cyclopentadienyl-Trimethyl-Platin

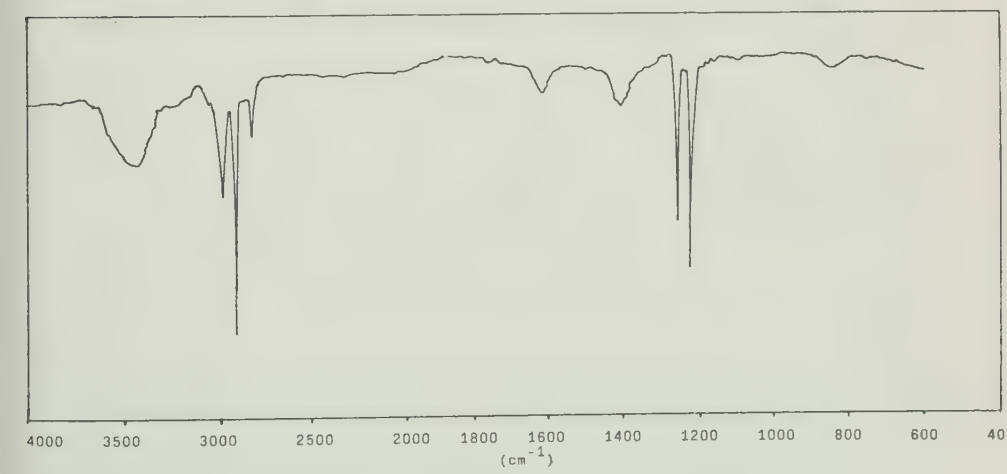


Abb. 34: IR-Spektrum von Trimethylplatinjodid (KBr)

2. Versuchsanlagen

2.1 Reinbergreaktor

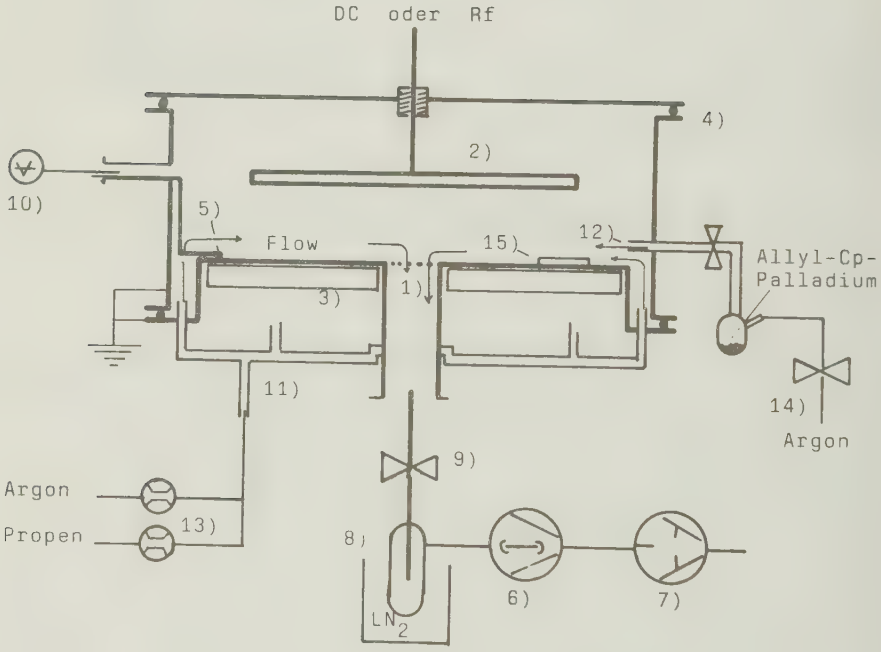


Abb. 35: Reinbergreaktor

Es handelt sich hier um den Nachbau eines Reinbergreaktors mit Zentralabsaugung (1). Dieser zylindrische Edelstahlreaktor hat einen Innendurchmesser von 40 cm und eine Höhe von 17 cm.

Der Durchmesser der oberen Aluminium-Elektrode (2) beträgt 20 cm, der der unteren 38 cm. Der Elektrodenabstand ist zwischen 1 - 4 cm variabel einstellbar.

Am Reaktorboden, der gleichzeitig die untere Elektrode bildet, ist eine Widerstandsheizung (3) angebracht. Damit kann die Temperatur der Substratauflage von Raumtemperatur bis 200 °C variiert werden. Höhere Temperaturen sind nicht realisierbar, da Boden, Deckel und auch sämtliche Kleinflanschanschlüsse mit Viton-O-Ringen (4) gedichtet sind. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Eisen/Konstantan-Thermoelement (5).

Die Glimmentladung wird durch Gleichspannung aus einem Hochspannungsnetzgerät erzeugt. Dazu wird an der oberen Elektrode eine Spannung von U = 300 - 600 V angelegt, während die untere Elektrode geerdet ist. Der Entladungsstrom kann an einem Amperemeter in der Zuleitung abgelesen werden. Aus diesen Strom-Spannungswerten ergibt sich eine max. Leistung von P = 0.32 W/cm^2. Durch ein zusätzlich angebrachtes Anpassungsnetzwerk kann der Reaktor auch mit HF (13,56 MHz) betrieben werden. Als Leistungsquelle dient ein Rf-Generator (Typ: Branson/IPC PM 119) mit einer regelbaren Ausgangsleistung von P = 0 - 300 W.

Die Vakuumanlage bestand während den ersten Versuchsreihen aus einer Drehschieber-Vakuumpumpe (7) mit einer Saugleistung von 8 m^3/h. Mit dieser Anordnung wurde ein Endvakuum von 1 Pa erreicht. Durch den Einbau einer Wälzkolbenpumpe (250 m^3/h) (6) und einer verbesserten LN_2-Kühlfalle (8) mit größerem Querschnitt konnte die Saugleistung der Vakuumanlage erheblich verbessert werden. Dies äußert sich in sehr kurzen Auspumpzeiten und in einer deutlichen Durchsatzerhöhung. Bei einem Fluß von 140 sccm Argon kann noch ein Arbeitsdruck von 20 Pa aufrecht erhalten werden. Vorher war unter diesen Bedingungen nur ein Durchsatz von 6 sccm Argon möglich. Eine eventuelle Drosselung der Pumpleistung ist mit einem Schmetterlingsventil (9) am Absaugstutzen möglich.

Zur Druckmessung ist an einem seitlichen Kleinflansch eine Pirani-Vakuummeßröhre (10) angebracht.

Die Gaszuführung erfolgt über eine am Reaktorboden installierte Ringleitung (11). Durch acht Öffnungen gelangt das Reaktivgas in das Innere des Reaktors, strömt radial über die untere Elektrode durch die Entladungszone und wird in der Reaktormitte abgesaugt (1). Weiterhin besteht die Möglichkeit, Substanzen durch einen seitlichen Einlaß (12) direkt zwischen die Elektroden zu leiten.

Die Größe des Gasflusses und dessen Zusammensetzung kann wahlweise elektronisch mit MKS-mass-flow-controllern (13) oder manuell mit Nadelventilen (14) geregelt werden.
Zur Schichtdickenmessung und zur Kontrolle der Abscheidungsrate ist auf der unteren Elektrode neben den Substraten der Meßkopf (15) eines Inficon XTC-Schwingquarzmessgeräts installiert.

2.2 CF-Reaktor

Es sollte ein Reaktor gebaut werden, der Plasmabehandlungen unter kohlenwasserstoffreien Bedingungen ermöglicht. Dieser Anforderung kann nur eine ausheizbare UHV-Anlage gerecht werden. Als Baumaterialien durften deshalb nur temperaturbeständige Werkstoffe, wie Edelstahl, Keramik oder Glas verwendet werden. Die Reaktionskammer (1) besteht aus einem 30 cm hohen und 40 cm breiten zylindrischen Edelstahlbehälter mit angesetzten Flanschstutzen (NW 16-250 mm). Gebaut wurde sie von der Firma Gürtner in Endingen. Die CF-Flansche stammten von der Firma VC-Instruments. Der Versuchsstand und die Elektroden wurden in der mechanischen Werkstätte im Hause gefertigt.
Die gesamte Kammer, mit Gaseinlaßventilen und Ionisationsmanometer, hält Ausheiztemperaturen von 400 °C stand.
Die obere Elektrode (2) (d = 20 cm) ist aus Aluminium gefertigt und mit einer Abschirmung (3) versehen, damit das Plasma nicht nach oben zur Reaktorwand hin brennt.

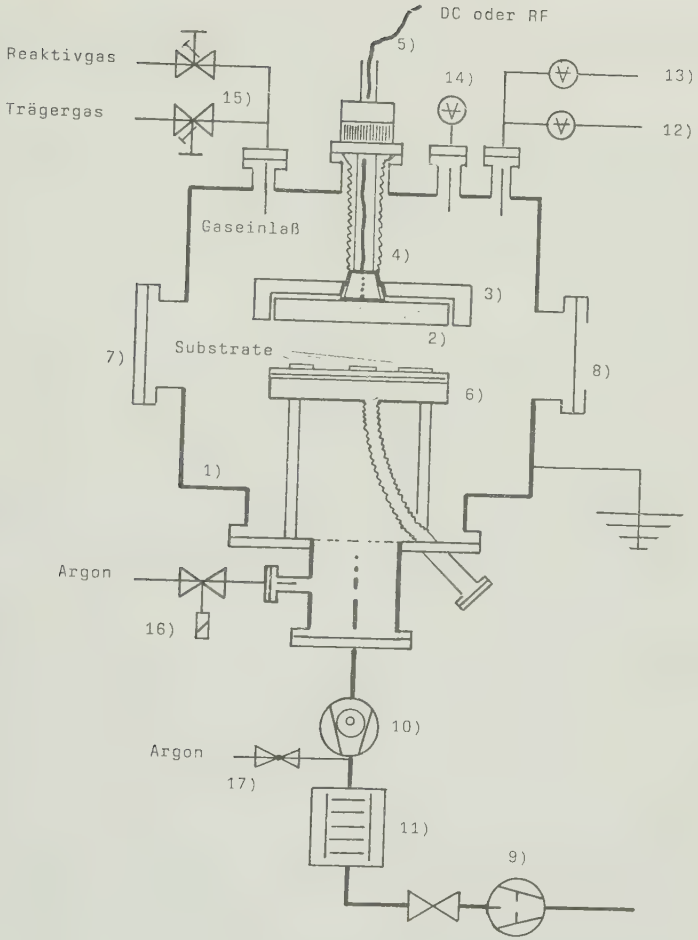


Abb. 36: CF-Reaktor

Die Abmessungen der Kammer wurden so groß gewählt, daß von den Elektroden aus ein Mindestabstand von 10 cm zur Reaktorwand hin gewährleistet ist. In einem begrenzten Druckbereich kann die Entladung auf den Raum zwischen den beiden Elektroden begrenzt werden.
Die Elektrodenhalterung ist so konstruiert, daß der Elektrodenabstand während des Betriebs stufenlos variiert werden kann.
Die HF-Zuleitung (5) wird in einem Metallfaltenbalg (4) geführt, in dem Normaldruck herrscht. Unerwünschte Entladungen an der Zuleitung werden dadurch vermieden.
Der Reaktor kann mit Gleichspannung (DC) oder Hochfrequenz (RF) betrieben werden.
Die untere heizbare Elektrode (6) besteht aus einer normalen Kochplatte, welche mit einem vakuumdichten Edelstahlmantel versehen wurde. Um einen besseren Wärmeübergang zu erreichen, wurde auf die Platte ein Sandwichboden (Aluminium/Stahl) montiert. Zusätzlich wurde ein Eisen/-Konstantan Thermoelement zur Temperaturkontrolle eingebaut. Mit dieser Anordnung können Substrattemperaturen bis 500 °C realisiert werden. Bei Bedarf kann die heizbare Edelstahlelektrode durch eine abgeschirmte Aluminiumelektrode ersetzt werden.
Als Probenschleuse dient ein seitlich angebrachter Flansch (7) mit einem Durchmesser von 100 mm. Auf der gegenüberliegenden Seite ist ein Sichtfenster (8) montiert. Insgesamt sind noch weitere 4 Flansche (NW 35) für diverse Zusatzgeräte vorhanden.

Die Vakuumanlage besteht aus einer zweistufigen Drehschieberpumpe (LH D16) (9) und einer Turbomolekularpumpe (LH Turbovac 150) (10). Aufgrund des hohen Kompressionsverhältnisses der Turbomolekularpumpe, kann mit dieser Pumpenkombination ein kohlenwasserstoffreies Vakuum erzeugt werden. Zusätzlich wurde eine Feinvakuum-Adsorptionsfalle (LH) (11) an der Vorpumpe angebracht, um eine Kontamination der Vakuumleitung durch Öldämpfe, zu vermeiden. Mit der Anlage kann in einem Druckbereich von $20 - 1 \cdot 10^{-5}$ Pa gearbeitet werden. Zur Druckmessung dient eine Piranimeßröhre (12) für den Grobvakuumbereich und eine Penningmeßröhre (13) für das Feinvakuum. Während der Ausheizphase wird ein Ionisationsmanometer (14) benutzt.

Der Gaseinlaß erfolgt über zwei Faltenbalg-Nadelventile (15) am Deckel des Reaktors. Für Abscheidungsprozeße ist diese Gasführung nicht geeignet. Es bestünde aber die Möglichkeit, die Reaktivgase, durch die Massenabschirmung der oberen Elektrode, näher an die Entladungszone zu leiten.
Am Vakuumstutzen ist zusätzlich ein Regelventil (16) (Balzers RME 010) angebracht. Es dient zur Konstanthaltung eines vorgewählten Druckes. Ein Flutventil (17) an der Turbomolekularpumpe soll bei Stromausfällen ein Rückdiffundieren von Kohlenwasserstoffen ins Hochvakuum verhindern.

2.3 Plasmalab 80

Bei dieser Anlage handelt es sich um einen Industrie Reaktor der Firma PLASMA TECHNOLOGY.
Sie besteht aus einer Abscheidungs- (1) und einer Ätzkammer (2), die sich durch ihre unterschiedlichen Elektodenpotentiale unterscheiden.
In der Depositionskammer liegen die Substrate auf der geerdeten heizbaren Elektrode (3) (d=24 cm). In der RIE (reaktive ion etching)-Kammer ist die substrattragende Elektrode (4) auch die leistungsführende Elektrode. Zudem hat sie einen wesentlich kleineren Durchmesser (17 cm) als ihre Gegenelektrode (28,5cm). Bei dieser Anordnung kann sich auf der unteren Elektrode ein "self bias" aufbauen (bis 500 V), der zu einem verstärkten Ionenbombardement führt. Bei Bedarf kann zusätzlich von außen ein bias angelegt werden.
Das Reaktivgas gelangt durch die obere Elektrode über eine Glasfritte (5), in den Reaktionsraum. Die Gaszusammensetzung und der Gasfluß werden durch "mass flow controller" (6) geregelt. In einer Gasbox sind jeweils drei Kanäle pro Kammer zusammengefaßt. Die gasförmigen metallorganischen Ausgangsverbindungen (7) werden erst unmittelbar vor dem Rezipienten zugemischt.

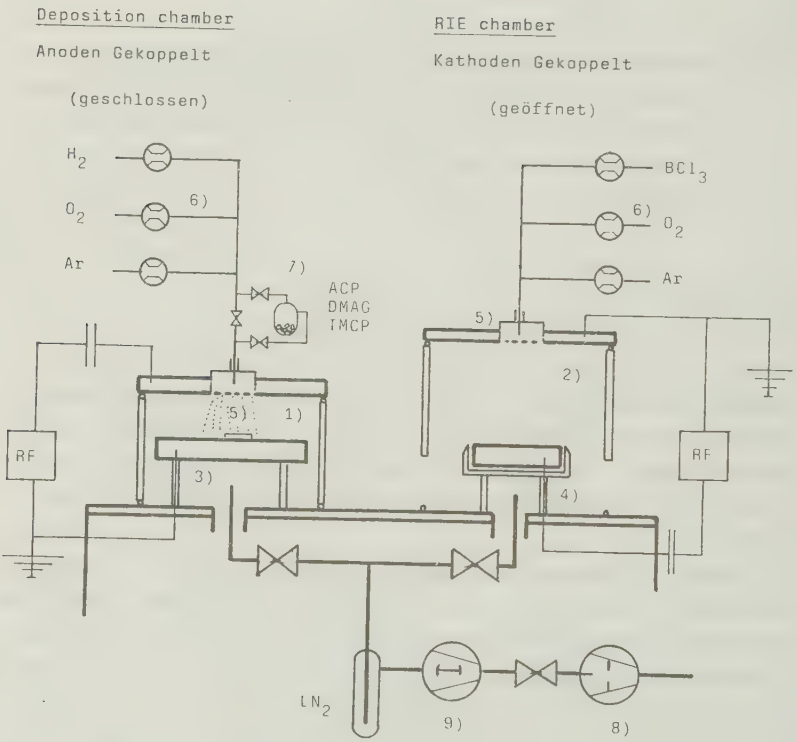


Abb. 37: Plasmalab 80

Die Anlage ist mit einem Rootspumpenstand ausgestattet. Dieser besteht aus einer Drehschieberpumpe (8) (Edwards 40 m^3/h) und einer Wälzkolbenpumpe (9) (Edwards 250 m^3/h) mit automatischer Drehzahlregelung, wodurch die Saugleistung dem jeweiligen Gasfluß angepasst wird.

3. Analytik der Filme

3.1 Wägung

Die Wägung der beschichteten und unbeschichteten Substrate erfolgte auf einer sechsstelligen Mikrowaage (METTLER M6). Die max. Abweichung betrug ± 5 µg; bei einem mittleren Filmgewicht von 500 - 1000 µg führt dies zu einem Fehler von 0,5 - 1 % in der Filmgewichtsbestimmung .

3.2 Schichtdickenbestimmung

Die Filmdicke wurde auf drei verschiedene Arten ermittelt:

a) Talysurfmethode:
Es wurde ein mechanischer Oberflächenanalysator (GOULD Surfanalyser 150) benutzt. Das Gerät arbeitet nach dem Plattenspielernadel-Prinzip. Mit einer Meßspitze wird die Filmoberfläche abgetastet und die Oberflächenrauhigkeit registriert. Auf nur teilweise beschichteten Substraten kann damit die Stufe am Filmrand vermessen werden. Die Auflösung beträgt ≈ 20 nm.

b) Wenn die Dichte der Schicht bekannt ist, kann die Dicke aus Filmgewicht und Substratfläche berechnet werden. Dies setzt natürlich voraus, daß der Film eben und in sich homogen aufgebaut ist.

c) In einigen Experimenten wurde eine Schwingquarzwaage (INFICON XTC) benutzt. Mit dieser Methode kann die Zunahme der Filmdicke bereits während der Abscheidung überwacht werden. Das Verfahren ist zwar sehr empfindlich, aber für quantitative Messungen müssen Dichte und Elastizitätskoeffizient des Filmes bekannt sein.

3.3 Elementaranalysen

3.3.1 Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS)

Der Metallgehalt der Filme wurde mit Hilfe eines Flammen-Atomabsorptionsspektrometers (PYE UNICAM SP9) ermittelt.
Dazu werden die Metallfilme in Königswasser aufgelöst und gegen entsprechende Standartlösungen (MERK Titrisol) vermessen. Die einzelnen Elemente haben in der Luft/Acetylen-Flamme eine unterschiedliche charakteristische Konzentration:

Pd: 0,15 g/ml (1%) auf der 247,6 nm Linie
Au: 0,25 g/ml (1%) auf der 242,8 nm Linie
Pt: 1 g/ml (1%) auf der 265,9 nm Linie

Entsprechend dieser Nachweisempfindlichkeit schwankte die Meßgenauigkeit. Platin, das Element mit der geringsten Empfindlichkeit, wies eine Fehlergrenze von ± 2 % auf.

3.3.2 Kohlenstoff-Bestimmung

Der Kohlenstoffgehalt wurde mit einem Kohlenstoff-Analysator (LECO IR-212) gemessen. Bei dieser Methode werden die beschichteten Substrate im Sauerstoffstrom verbrannt und die Verbrennungsgase CO_2 und SO_2 in einem IR-Gasanalystor quantitativ bestimmt. Bei Filmen mit geringem Kohlenstoffgehalt (unter 50 µg) liegt die Fehlergrenze bei ± 5 %. Mit höherem Kohlenstoffanteil steigt die Meßgenauigkeit.
Die Analysen wurden im Labor der Firma ACL, Hailfingen durchgeführt.

3.4 Leitfähigkeits-Bestimmung

Die Messung des spezifischen Widerstandes wurde nach der Vierpunktmethode (Beschreibung: S. 45) durchgeführt.
Die quadratisch angeordneten Elektroden hatten einen Abstand von 0,64 mm. Die Meßanordnung bestand aus einem pneumatisch gesteuerten Meßtisch (KULICKE und SOFFA Model 331), einer Kon-

stantstromquelle (KEITHLEY 220) und einem Voltmeter (KEITHLEY 177). Die Meßgrenze lag bei $\approx 1 \cdot 10^{-8}$ cm.
Die Streuung der einzelnen Schichtwiderstandswerte innerhalb eines Filmes sind zu vernachlässigen. Die Fehlergrenze der spez. Widerstandswerte hängt letztendlich von der Genauigkeit der Filmdickenbestimmung ab.

3.5 Bestimmung der Haftfestigkeit

Die Haftfestigkeit der Filme wurde in einem Schältest ermittelt.
2 mm breite Filmstreifen werden mit konstanter Geschwindigkeit vom Substrat abgezogen. Die dazu erforderliche Kraft wird mit einer Kraftmeßdose gemessen und von einem x/y-Schreiber registriert. Es können Abzugskräfte von 0,01 - 10 N bestimmt werden.
Die Versuchsanlage wurde von der Elektronikwerkstatt im Haus gebaut.

3.7 IR-, ^{1}H-NMR-, UV-, Massenspektren und Zählrohraufnahme.

Die im Exp. Teil abgebildeten Spektren wurden an den für Routinemessungen vorgesehenen Geräten im Haus aufgenommen.

3.8 Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden im Inst. für Angewandte Physik der Universität Tübingen von Herrn Dipl.-Phys. G. Rösch durchgeführt. Mit dem verwendeten Gerät (CAMBRIDGE INSTRUMENTS Stereoscan 180) ließ sich zusätzlich eine energiedispersive Röntgenmikroanalyse durchführen. Die Filme konnten damit auf Verunreinigungen hin untersucht werden. Leider waren nur Elemente mit einer Ordnungszahl ≥ 19 detek-

tierbar. Die Analyse von Sauerstoff oder Kohlenstoff war deshalb nicht möglich.

3.9 Elektronenbeugung

Das Elektronenbeugungsexperiment wurde von Herrn Prof.Dr. H. Oberhammer im Inst.für Physikalische Chemie durchgeführt.

3.10 ESCA

Die Photoelektronenspektren wurden von Herrn Dipl.-Chem. H. Grünwald an der Universität von Durham (GB) aufgenommen.
(Gerät: KRATOS Es 300)

3.10 Datenauswertung

Das Tabellenkalkulations-Programm zur Verarbeitung der Versuchsdaten stammte von der Firma MIKROSOFT : Multiplan 3.0.
(Ein Ausschnitt der Versuchsauswertung ist in Tab. 18 dargestellt).
Außerdem wurde das Graphik-Programm Chart 1.01 und das Textverarbeitungs-Programm: Word 3.0 der oben genannnten Firma benutzt.

1	AUSWERTUNG			
2				
3	Vers.Ziel		Pt	
4	Versuchs Nr.		7/8	
5	Datum		280187	
6				
7	Substrat		Glas	
8	(cm²)		5,46	
9				
10	Druck		200	
11	(mTorr)			
12	rf-power		200	
13	(Watt)			
14	Temperatur		200	
15	(°C)			
16	Zeit		49	
17	(min)			
18	Flow Ar		100	
19	(sccm)O2			
20	H2			
21	Wägung (g)			
22	Probe		a	b
23	leer		0,199152	0,181159
24	voll		0,20147	0,183265
25	Filmgew.(µg)	(Z24S2:30-Z23S2:30)*1000000	2318	2106
26	leer 2		0,199152	0,181159
27	Filmgew. 2	(Z24S2:30-Z26S2:30)*1000000	2318	2106
28				
29	Filmgew. Ø	(Z25S2:30+Z27S2:30)/2	2318	2106
30				
31	Filmdicke (A)		2000	2000
32				
33	el.Leitfähigkeit			
34	Spannug (mV) I		24,3	24,3
35	II		28,4	28,4
36	III		25,8	25,8
37	Ø	(Z34S2:30+Z35S2:30+Z36S2:30)/3	26,2	26,2
38	IV V		58,7 45,3	
39	ØØ	(Z37S2:30+Z38S2:30)/2	42,4	35,7
40				
41	Strom (µA)		1000	1000
42				
43	Berechnungen			
44	theo.Dichte		19	19
45	(g/cm3)			
46				
47	Filmdicke	Z29S2:30/Z8S2:30/Z44S2:30*100	2.234	2.030
48	(A)			
49	Spez.Widerstand	Z39S2:30/Z41S2:30*Z47S2:30*90,6	8,6E+03	6,6E+03
50	(µΩcm 10,6)			
51	Leitfähigkeit	1/Z49S2:30*1000000	1,2E+02	1,5E+02
52	(Ωcm)-1			
53	deposition rate	Z29S2:30/Z16S2:30/Z8S2:30	8,7	7,9
54	(µg/cm²·min			
55	(A/s)	Z47S2:30/60/Z16S2:30	0,76	0,69
56	Pt			
57	(µg)		1915	1723
58	Metallgehalt %	Z57S2:30/Z29S2:30*100	83	82

Tab.18: Ein Auszug der Versuchsdatenverarbeitung

Literaturverzeichnis

1. SUHR,H., Plasma Chem. Plasma Process. 3(1) (1983) 1-61
2. FLÜGGE,S., Handbuch der Physik Bd. XXI (1956) 574, Springer Verlag Berlin
3. MÜLLER,K.G., Chemie-Ing.-Techn.45 (1973) 122
4. CHAPMAN,B., Glow Discharge Processes (1980) 139, John Wiley & sons
5. BUNSHAH,R.F.,AGARD Lect.Ser. No.106, mat.coating tech. (1980) 2/1-16
6. NAHRWOLD,R., Ann.Physik,31 (1887) 467
7. TEER,D.G., AGARD Lect.Ser. No 106 mat.coating tech. (1980) 3/1-13
8. THORNTON,J.A., Thin Solid Films,107 (I) (1983) 3-19
9. RUTSCHER,A., Wissensspeicher Plasmatechnik (1983), VEB Fachbuchverlag Leipzig
10. MATTOX,D.M., J.Appl.Phys.,34 (1963) 2493
11. JACKSON,G.N., Thin Solid Films, 5 (1970) 209-246
12. VOSSEN,J., Thin Film Processes (1978) 175, Academic Press New York
13. AISENBERG,S and CHABOT,R.W., J.Vac.Sci.Technol, 10 (1973) 104
14. TAKAGI,T., J.Vac.Sci.Technol.A, 2 (1984) 382-8
15. STEFFENS,H.D., AGARD Lect.Ser. No 106 mat.coating tech. (1980) 5/1-29
16. PERRY,A.J.and ARCHNER,N.J., AGARD Lect.Ser. No 106, mat.coating tech. (1980) 4/1-16
17. JORDAN,E.L., J.Electrochem.Soc. 108 (1961) 478
18. MANASEVIT,H., Appl.Phys.Lett., 12 (1968) 156I
19. EHRLICH,D.J.and TSAO,J.Y., J.Vac.Sci.Technol. B 1 (1983) 969
20. BAUM,T.H.,JONES,C.R.; J.Vac.Sci.Technol.B 4 (1986) 1187-91
21. BAUM,T.H., MARINERO,E.E., JONES,C.J.; Appl.Phys.Lett. 49 (1986) 1213-5
22. OJHA,S.M., Physics of Thin Films, Vol. 12 (1982) 237-97
23. HESS,.D.W., Ann.Rev.Mater.Sci. 16 (1986) 163-83

24. CATHERINE,Y., 1985 In Plasma Processing, ed. G.S.Mathad, G.C.Schwartz, G.Smolinsky, pp. 317-44. Pennington: Electrochem.Soc. 619 pp.
25. SHEN,.M, BELL,A.T., ACS Symposium Series 108, Am.Chem.Soc. (1979) Washington,D.C.
26. MUCHA,J.A., HESS,D.W.; ACS Symp.Ser. 219 (Introd.Microlithogr.) (1983) 215-85
27. KING,R.B. Transition-Metal Organometallic Chemistry, Academic Press New York 1970 S.172
28. REINBERG,A.R., Ann.Rev.Mater.Sci.,9 (1979) 341-72
29. RAND,M.J., J.Vac.Sci.Technol.,16 (1979) 420-7
30. KAGANOWICZ,G. und DATTA,P., Proc.An.Tech.Conf. Soc.of Vacuum Coaters, 23rd (1980) 24
31. TAKAGI,T., Thin Solid Films, 92 (1982) 1-17
32. CARMI,U., INSPEKTOR,A., AVNI,R.; Plasma Chemistry and Plasma Processing Vol.1, Nr.3 (1981) 233
33. SHARMA,A.K., MILLICH,F. and HELLMUTH,E.W., J.Appl.Phys. 49 (1978) 5055-9
34. IVANOV,S.I., Eur.Polym.J. 20 (1984) 415-9
35. TILLER,J., Polymere dünner Schichten, Leibzig 1978
36. YASUDA,H., J.Polymer Science Macromolekular Reviews, Vol.16 (1981) 199-293
37. SUHR,H., ETSPÜLER,A., FEURER,E. und OEHR,C. Eingereicht zur Veröffentlichung
38. LAI,J.H., Solid State Tech. 27 (1984) 149-54
39. BRENNAN,R., DICKEY,D., Solid State Tech. 27 (1984) 125-32
40. MAISSEL,L.I., GLANG,R., Handbook of Thin Film Tech. S. 13-5 Mc.Crow-Hill Book Company 1970 New York
41. LARSON,D., Physiks of Thin Films Vol.6 S.85 edited by M.H.Francombe and R.W.Hoffman; Academic Press, New York, 1971
42. MAYADAS,A.F., SHATZKES,M., Phys.Rev. B1 (1970) 1382
43. ANGADI,M.A., J.Mater.Sci. 19 (1984) 2396-400
44. WEAST,R.C.; CRC Handbook of Chemistry and Physics 60 CRC Press, Inc. (1979) F-171

45. HOLLAHAN,J.R.; Techniques and Application of Plasma Chemistry J.Wiley & sons, New York (1974) S.229-52
46. GLEIT,C.E., HOLLAND,W.D.; Anal. Chem. 34 (1965) 1454
47. GOURRIER,S., BACAL,M.; Plasma Chem. and Plasma Proces. Vol. 1. No.3 (1981) 217-32
48. GMELIN Handbuch der anorg. Chem. 8.Aufl. Syst.Nr.63 (1938) 257
49. LAM,Y.L., BOUDART,M., J.Catal. 47 (1977) 393-8
50. HESS,W.D., J.Vac.Sci.Techol.A 2 (2) (1984) 244-52
51. WERNER,W.W., GARTEN,R.P.H.; Rep.Prog.Phys. 47 (1984) 221 (238)
52. SIEGBAHN,K., ESCA Applied to Free Molecules, 65, North Holland Publishing Co., Amsterdam (1969)
53. WAGNER,C.D.,Handbook of XPS; Perkin Elmer Corporation Eden Prairie, Minnesota 1979
54. EP 0 195 223 A2 Eur.Pat.Anm.86101567.5, AT 07.02.86, OT 24.09.86, Anmelder: Schering AG Berlin,Bergkamen Erfinder: SUHR,H., OEHR,C., FEURER,E.
55. OS 351 4094-DBP.Anm.C23c,28/00. AT 16.04.85, OT 23.10.86, Anmelder: Schering AG Berlin,Bergkamen Erfinder: SUHR,H., FEURER,E., OEHR,C.
56. Patent eingereicht; Anmelder: Schering AG Berlin,Bergkamen Erfinder: SUHR,H. ,OEHR,C., FEURER,E.,
57. Patent eingereicht; Anmelder: Schering AG Berlin,Bergkamen Erfinder: SUHR,H., ETSPÜLER,A., OEHR,C., FEURER,E.,
58. BAUM,T.H.,HOULE,F.A.,FRANCES,A.,JONES,C.R.,KOVAC,C.A.; U.S. US 4,574,095 (CL.427-53.1; B05D3/06), 04 Mar 1986, Appl.672,975, 19 Nov 1984.
59. KATZ,G., Thin Solid Films, 33 (1976) 99-105
60. KRUG,D., persönliche Mitteilung
61. MARTIN,P.J., SAINTY,W.G., NETTERFIELD,R.G., BUCKLEY,A.N.; Vacuum 35 (12) 621-4 (1985)
62. BAUM,T.H., JONES,C.R.; Appl.Phys.Lett. 47 (1985) 538-40
63. OEHR,C., Dissertation Tübingen (1987)
64. ETSPÜLER,A., Dissertation Tübingen (1987)
65. KOMIYA,S., KOCHI,J.K.; J.Am.Chem.Soc. 99 (1977) 3695-3704

66. MATTES,B.L., Polycryst.and Amorph.Thin Films and Devices (1980) 1-15
67. J.Donohue; The structures of the elements, John Wiley & sons,Inc. New York (1974), 222-4
68. HUANG,T.C., LIM,G., PARMIGIANI,F., KAY,E.; J.Vac.Sci.Technol.A 3 (6) (1985) 2161-6
69. HENTZELL,H.T.C., GROVENOR,C.R.M., SMITH,D.A.; J.Vac.Sci.Technol.A 2 (2) (1984) 218-9
70. CHOPRA,K.L., BOBB,L.C., FRANCOMBE,M.H.; J.Appl.Phys. 34 (6) (1962) 1699-702
71. COTTON,F.A., WILKINSON,G.; Anorganische Chemie 3.Aufl. (1980) S.1118 Verlag Chemie/Weinheim
72. SCHWARZMANN,E., GRAMANN,G.; Z.Naturforsch. 25b (1970) 1308
73. THIESSEN,P.A., SCHÜTZA,H.; Z.anorg.Chem. 243 (1939) 32-38
74. NETTERFIELD,R.P., MARTIN,P.J.; Appl.Surface Sci. 25 (1985) 265-78
75. SCHWARZMANN,E., MOHN,J., RUMPEL,H.; Z.Naturforsch. (B) 31 (1976) 135
76. JONES,P.G., RUMPEL,H., SCHWARZMANN,E., SHELDRICK,G.M.; Acta Cryst. B 35 (1979) 1435-7
77. KRISCHNER,H., Einf.in die Röntgenfeinstrukturanalyse Vieweg Braunschweig (1974) S.98
78. YONEDA,T., HORI,M., YAMADA,H., MORITA,S., HATTORI,S.; Proc.7.Int.Symp.Plasma Chem., Eindhoven (1985) 1272-7
79. MARTINU,L., BIEDERMAN,H., ZEMEK,J.; Vacuum 35 (1985) 171-6
80. PERRIN,J., DESPAX,B., HANCHETT,V., KAY,E.; J.Vac.Sci.Technol. A 4(1) (1986) 46-51.
81. SHENG,P., Phys.Rev.Lett. 45 (1980) 60
82. POWELL,C.F., OXLEY,J.H., BLOCHER,J.M.jr, Vapor Deposition S.310 J.Wiley Inc.,New York 1966
83. RAND,M.J., J.ELektrochem.Soc. 120 (5) (1973) 686-93
84. PETUKHOV,G.G., UVAROVA,N.M., POLIKARPOV,V.B. U.S.S.R. SU 441359, 30 Aug 1974 (Patent)
85. RAND,M.J., J.ELektrochem.Soc. 122 (6) (1975) 811-5
86. BRAICHOTTE,D., Van den BERGH,H.; Springer Ser.Opt.Sci. 48(Integr.Opt.) (1985) 38-43
87. SHAVER,A., Can.J.Chem. 56 (1978) 2281-5

88. SHAW,B.L., SHEPPARD,N.; Chem.a.Ind.(London) (1961) 517
89. CLARK,H.C., MANZER,L.E., J.Organometal.Chem. 59 (1973) 411-28
90. ALT,H.G.; Angew.Chem. 96 (1984) 752-69
91. EGGER,K.W., J.Organometal.Chem. 24 (1970) 501-6
92. DENT,W.T., LONG,R., WILKINSON.A.J., J.Chem.Soc (1964) 1585-8
93. FRITZ,H.P., Chemische Berichte 94 (1961) 1217-24
94. HÜTTEL,R., KRATZER,J., BECHTER,M., Angew.Chem. 94 (1961) 766
95. SHAW,B.L., Proc.Chem.Soc. 1960 247
96. McCLELLAN,W.R., HOEHN,H.H., CRIPPH.N.S., MUETTERTIES,E.L., HOWK.B.W.; J.Am.Chem.Soc 3 (1961) 1601-7

97. GRAESSLE,U., Dissertation Univesität Tübingen (1985)
98. GMELIN, Handbuch der Anorg.Chemie; Bd 62 (1954) 732
99. GIBSON,G.S., COLLES,W.M.; J.Chem.Soc. 1931 762
100. BRAIN,F.H., GIBSON,G.S.; J.Chem.Soc., 762-7 (1939)
101. MILES,M.G., GLASS,G.E., TOBIAS,R.S.; J.Am.Chem.Soc. 88 (1966) 5738-44
102. NOYES,W.A.; WEBER,H.C.P.; J.Am.Soc. 30 (1908) 15
103. FOSS,M.E., GIBSON,C.S.; J.Chem.Soc. (1951) 299-302
104. CLEGG,D.E., HALL,J.R.; Inorg.Synth. 10 (1967) 71-74
105. BALDWIN,J.C., KASKA,W.C.; Inorg.Chem. 14 (1975) 2020
106. HOMAN,J.M., KAWAMOTO,J.M., MORGAN,G.L.; Inorg.Chem. 9 (1970) 2533-9
107. ROBINSON,S.D., SHAW,B.L.; J.Chem.Soc. (1965) 1529-30
108. ROBINSON,S.D., SHAW,B.L.; Z.Naturforschg. 18 b (1963) 507

Lebenslauf

Name	Ernst Josef Feurer
geboren	22.03.56 in Deisenhofen/München
Eltern	Josef Feurer, verstorben 1965 Maria Feurer, geb. Siegl
Grundschule	1962 -66 Ohmden/Esslingen
Gymnasium	1966 -75 Schloß-Gymnasium in Kirchheim/Teck
Abitur	27.05.75
Grundwehrdienst	1975 -76
Hochschule	WS 76/77 Immatrikulation an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen Fachrichtung Chemie/Diplom
Diplom-Vorprüfung	Juli 79
Diplom-Hauptprüfung	Dez. 82
Diplomarbeit	1.01.83 - 30.08.83 bei Prof.Dr. H.Suhr Thema: Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus von Toluol im Niederdruck-Hf-Plasma
Doktorarbeit	1.09.83 - 30.04.87 bei Prof.Dr. H.Suhr Thema: Plasmaaktivierte Gasphasenabscheidung dünner Palladium-, Platin- und Goldfilme aus metallorganischen Verbindungen
Assistenten-tätigkeit	seit 1.09. 85 wissenschaftlicher Angestellter am Inst. für Organische Chemie der Universität Tübingen
Heirat	30.10.82 mit Regine Hammberger
Kinder	1.04.83 Geburt des Sohnes Sebastian 24.07.84 " der Tochter Linda Maria

Meine akademischen Lehrer waren:

E.Bayer W.Braun M.Brendle H.Eckstein G.Gauglitz
F.Gönnenwein G.Häfelinger H.Hagenmaier M.Hanack
V.Hoffmann G.Jung S.Kemmler-Sack D.Krug U.Kunze
E.Lindner I.P.Lorenz H.Oberhammer D.Oelkrug
H.Pauschmann G.Pausewang H.Pommer W.Rundel V.Schurig
F.F.Seelig G.Staudt H.Stegmann J.Strähle H.Suhr
W.Viebahn W.Voelter W.Zeil

Siegl-Druck GmbH, Friedrichshafen